NGUYỄN ĐÌNH HUỀ

GIÁO TRÌNH HÓA LÍ

TẬP MỘT

CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

NGUYỄN ĐÌNH HUỀ

GIÁO TRÌNH HÓA LÍ

TẬP I

CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

(Tái bản lần thứ tư)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

LỜI GIỚI THIỆU

Cố Giáo sư Nguyễn Đình Huệ là một nhà giáo mẫu mực, một nhà Hóa học uyên thâm đã có nhiều đóng góp cho nền giáo dục nước nhà cũng như sự hình thành, phát triển Hóa học lí thuyết và Hóa lí nói riêng, Hóa học nói chung.

Các giáo trình Hóa lí là một trong những di sản quý báu mà cố Giáo sư Nguyễn Đình Huệ để lại cho thế hệ mai sau.

Nhân dịp kỉ niệm 80 năm ngày sinh, 10 năm ngày mất của Thầy, được sự ủng hộ của Nhà xuất bản Giáo dục và các cơ quan hữu quan, bộ Giáo trình Hóa lí gồm hai tập được tái bản. Đây là giáo trình không thể thiếu trong đào tạo cử nhân khoa học cơ bản về Hóa học. Để giáo trình được cập nhật, Tiến sĩ Trần Hiệp Hải đã giúp chỉnh lí hệ đơn vị theo SI, hệ thống dấu được chấp nhận theo nhiệt động lực học.

Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn và giới thiệu cùng quý vị.

Hà Nội, ngày 20 tháng 7 năm 2000

PGS. TS. Trần Thành Huế

Chủ nhiệm Khoa Hóa học

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

CHƯƠNG I

MỞ ĐẦU

"Vũ Trụ chỉ là vật chất vận động..."[1].

"Vật chất là một phạm trù triết học dùng để chỉ hiện thực khách quan được đem lại cho người ta trong cảm giác, được cảm giác chép lại, chụp lại, phản ánh lại, và tồn tại độc lập với cảm giác"[2].

V.I. LÊNIN

"Hiểu theo nghĩa chung nhất, nghĩa là hiểu nó là phương thức tồn tại của vật chất, là thuộc tính vốn có của vật chất thì vận động bao gồm mọi biến đổi và mọi quá trình xảy ra trong Vũ Trụ kể từ sự di chuyển đơn giản đến tư duy"[3].

"Không ở đâu và không bao giờ đã có hay có thể có vật chất không vận động... vận động không vật chất"[4]

PH. ĂNGGHEN

---

(1), (2) V. I. Lênin, *Chủ nghĩa duy vật và chủ nghĩa kinh nghiệm phê phán.*

(3) Ph. Ăngghen, *Phép biện chứng của tự nhiên.*

(4) Ph. Ăngghen, *Chống Đurinh.*

§1. ĐỐI TƯỢNG, PHƯƠNG PHÁP VÀ GIÁ TRỊ CỦA MÔN HỌC

1. Đối tượng của Nhiệt động lực học

Chuyển động cơ học – sự di chuyển – là dạng vận động đơn giản nhất của vật chất, những quy luật của nó là đối tượng nghiên cứu của cơ học.

Những hiện tượng gây ra do tác dụng tập hợp của một số lớn những phân tử hay tiểu phận khác chuyển động hỗn độn không ngừng và cấu tạo nên các vật vĩ mô (tức là vật gồm rất nhiều tiểu phân) thì có tính chất khác. Nhờ có một số lớn tiểu phân nên chuyển động hỗn độn của chúng đạt được những tính chất mới. Ở đây ta có một thí dụ đặc sắc về sự *chuyển biến chúng từ lượng sang chất* ; sự tăng số tiểu phân chuyển động cơ học trong vật làm phát sinh một dạng mới, *dạng nhiệt* của vận động vật chất.

Dạng vận động nhiệt có thể nghiên cứu theo hai phương pháp khác nhau, phương pháp *nhiệt động* và phương pháp *thống kê,* tùy theo không kể hay có kể đến bản chất động học phân tử của các vật.

Phương pháp thứ nhất được dùng trong *nhiệt động lực học* (1) là ngành vật lí lí thuyết nghiên cứu dạng vận động nhiệt của vật chất và những quy luật của dạng vận động này, không xuất phát từ những thuộc tính và cấu tạo của các phân tử riêng rẽ, chỉ dựa trên những nguyên lí và những định luật thực nghiệm khác của nhiệt động lực học, và đôi khi nếu cần, chỉ sử dụng những quan niệm phân tử ở mức định tính. Nội dung cơ bản của nhiệt động lực học là : 1) nghiên cứu những quy luật chuyển hóa lẫn nhau của các dạng năng lượng khác nhau, có liên quan với sự chuyển năng lượng giữa các vật dưới dạng nhiệt và công ; 2) nghiên cứu những quy luật vận động nhiệt ở những hệ nằm ở trạng thái cân bằng và khi hệ chuyển sang trạng thái cân bằng.

---

(1) Nhiệt động lực học (thermodynamique) thường gọi tắt là nhiệt động học.

Trong lịch sử, trước yêu cầu thúc bách của sức sản xuất, nhiệt động lực học đã xuất hiện đầu tiên như là ngành nghiên cứu sự chuyển nhiệt ra công (máy hơi nước). Về sau, các dạng khác của năng lượng (điện, từ, hóa học, bề mặt, bức xạ,...,) mới dần dần được đưa vào lĩnh vực nghiên cứu của nhiệt động lực học. Như vậy, nhiệt động lực học không chỉ nghiên cứu những hiện tượng nhiệt, tuy nhiên, đối với những hiện tượng khác, nó tiến hành nghiên cứu theo quan điểm những đặc điểm của dạng vận động nhiệt.

2. Cơ sở Nhiệt động lực học

Nhiệt động lực học được xây dựng thành môn độc lập vào khoảng giữa thế kỉ 19, chủ yếu dựa vào hai định luật cơ bản thường gọi là nguyên lí thứ nhất và thứ hai của nhiệt động lực học. Hai nguyên lí này là sự tổng quát hóa kinh nghiệm nhiều thế kỉ của loài người. Cả hai đều được thừa nhận như những tiên đề không thể chứng minh bằng lí thuyết nhưng sự đúng đắn của chúng được xác nhận ở chỗ không một hệ quả nào rút ra một cách lôgích từ những nguyên lí đó mà mâu thuẫn với thực nghiệm.

Nguyên lí thứ nhất (Hetxơ, Jun, Maye, Hemhon) biểu thị mặt định lượng của định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng ở những hệ vĩ mô có liên quan đến những hiện tượng nhiệt.

Nguyên lí thứ hai (Cacnô, Claudiuxơ, Tomxơn) là định luật về entrôpi, cho phép xác định chiều diễn biến của các quá trình trong tự nhiên và những điều kiện của cân bằng nhiệt động.

Hai nguyên lí đó đủ để xây dựng cơ sở cho nhiệt động lực học và cho những ứng dụng vô cùng phong phú của môn này. Phụ thêm vào chúng còn có *định lí nhiệt* của Necxơ, được Plăng phát triển thêm, thường được coi là *nguyên lí thứ ba* của nhiệt động lực học, xây dựng ở đầu thế kỉ 20 này. Nó không có tính tổng quát như hai nguyên lí trên nhưng cần cho nhiều bài tính về cân bằng hóa học.

Còn có một định luật thực nghiệm, đôi khi gọi là *"nguyên lí số không"* của nhiệt động lực học, theo định luật này, nếu hai vật riêng

rẽ mà cân bằng nhiệt với một vật thứ ba thì chúng cũng cân bằng nhiệt với nhau. Định luật này là cơ sở cho sự xây dựng những thang nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt động lực học là một *khoa học suy diễn* : trên cơ sở những nguyên lí và định luật thực nghiệm khác, nó rút ra bằng toán học những tính quy luật, những hệ quả cho những trường hợp riêng.

Công cụ làm việc của nó là *phương pháp chu trình* được dùng chủ yếu ở thế kỷ 19 và *phương pháp thế nhiệt động* do Gipxơ xây dựng ở cuối thế kỷ 19 là phương pháp hiện nay chiếm ưu thế.

3. Nhiệt động lực học hóa học

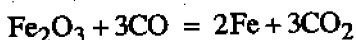
Nhiệt động lực học hóa học, một bộ phận quan trọng của hóa lí, nghiên cứu những mối liên hệ giữa dạng nhiệt và dạng hóa học của vận động vật chất. Nó vận dụng và phát triển các nguyên lí và định luật của nhiệt động lực học vào những quá trình hóa học và hóa lí.

Một trong những nhiệm vụ cơ bản của nhiệt động lực học hóa học là phải giải quyết những câu hỏi : Trong những điều kiện nào đó, một phản ứng hóa học nào đó có thể tự diễn ra hay không ? Đó chính là vấn đề *"ái lực hóa học"* mà các nhà hóa học đã chú ý từ lâu. Vấn đề này chỉ được giải quyết đúng đắn dựa vào nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học. Mặt khác nếu phản ứng diễn ra được, thì nó diễn ra cho tới giới hạn nào, khi nào dừng lại, điều kiện cân bằng ra sao ? Các yếu tố bên ngoài có ảnh hưởng như thế nào lên cân bằng của phản ứng ? v.v...

Giá trị và sức mạnh của nhiệt động lực hóa học là ở chỗ nhiều khi không cần phải làm thí nghiệm - thường rất tốn tiền và thì giờ - hoàn toàn chỉ dựa vào những hiệu ứng năng lượng đã biết của các quá trình hóa học mà có thể bằng tính toán trả lời những câu hỏi trên và những câu hỏi tương tự khác.

Trong hóa học, người ta biết không ít những thí dụ về sự lãng phí công của do không nắm vững đầy đủ các định luật của nhiệt động lực học hóa học. Thí dụ :

Sự khử Fe_2O_3 bằng CO trong lò cao có thể biểu thị bằng phương trình tổng quát :



$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Khí thoát ra ở ống khói còn chứa nhiều CO. Thoạt đầu, người ta cho rằng nguyên nhân sự khử không hoàn toàn là tại lò không đủ cao nên thời gian tiếp xúc giữa CO và quặng sắt bị hạn chế. Do đó người ta làm tăng kích thước của lò cao. Nhưng thành phần CO trong khí thoát ra không hề giảm. Mãi về sau, nhờ những phép tính của nhiệt động lực học hóa học, người ta mới hiểu được rằng trong những điều kiện của lò cao, phản ứng khử nói trên không thể diễn ra đến cùng và sự có mặt của CO với một lượng lớn trong khí thoát ra là một điều không tránh được. Nếu chỉ đơn thuần xây lò cho cao hơn thì không giải quyết được vấn đề, mà cần phải tìm hướng giải quyết khác (thí dụ ghép với những phản ứng khác tiêu thụ ngay CO trong lò cao).

4. Những đặc điểm của phương pháp nhiệt động khi áp dụng vào hóa học

Tính chất đơn giản và tiện lợi của sự áp dụng nhiệt động lực học vào hóa học là ở chỗ những luận điểm cơ bản của nó không phụ thuộc vào tình trạng hiểu biết của ta về cấu tạo chất và về cơ chế các quá trình hóa học.

Đối với nhiệt động lực học, chỉ cần biết trạng thái đầu và cuối của hệ và những điều kiện bên ngoài có ảnh hưởng đến sự diễn biến của quá trình. Chính nhờ thế, người ta đã thiết lập được từ lâu những định luật chắc chắn của phản ứng hóa học, trước khi biết rõ cơ chế

nội tại của phản ứng và hoàn toàn không lệ thuộc vào sự thay đổi những quan niệm của chúng ta về cơ chế này.

Nói chung, để giải rất nhiều bài tính quan trọng trong thực tế, chỉ cần phương pháp nhiệt động là đủ. Điều này làm cho nhiệt động lực học có ưu thế nhất định so với các thuyết phân tử và thống kê phức tạp hơn nhiều.

Tuy nhiên, *tính hiện tượng luận* của nhiệt động lực học tức là tính không liên quan của nó với bản chất động học phân tử của các quy luật nghiên cứu, nếu làm cho nó có mặt ưu thế thì đồng thời cũng bộc lộ mặt hạn chế của nó : nhiệt động lực học không có khả năng đi sâu vào bản chất các đại lượng và hiện tượng khảo sát. Để cho việc khảo sát được toàn diện và đầy đủ hơn, cần phải áp dụng những phương pháp thống kê.

5. M.V. Lômônôxôp (1711 - 1765)

Nhà bác học Nga vĩ đại Mikhai Vaxiliêvich Lômônôxôp là người kiên quyết nhất bác bỏ thuyết "chất nhiệt" hay "nhiệt tố" (phlogistique) là thuyết thống trị thời bấy giờ xem nhiệt như một thứ chất đặc biệt, rất tinh tế, không trông thấy được, không có trọng lượng, bay ra khi đun nóng hay đốt cháy các vật.

Trong một số sách ta còn gặp những danh từ như "dự trữ nhiệt chứa trong vật" hoặc "sự tăng nhiệt của vật" v.v. Đó là di sản còn rơi rớt lại của thuyết "chất nhiệt". Thậm chí hiện nay ta còn dùng những danh từ như "nhiệt dung" và "ẩn nhiệt" (ẩn nhiệt bay hơi, nóng chảy v.v...), những danh từ này có ngụ ý không đúng nhiệt được chứa trong vật.

Quan điểm nguyên tử phân tử của Lômônôxôp đã khiến ông đi tới kết luận đúng đắn về bản chất động học phân tử của nhiệt. Trong luận văn "Suy nghĩ về nguyên nhân nóng và lạnh" (1744), ông đã khẳng định nhiệt là do chuyển động nội tại của các phân tử cấu tạo nên các vật. Ông kiên trì bảo vệ quan điểm này. Trong công trình "Bàn về tính rắn và tính lỏng của các vật" (1760) ông lại viết : "Trước tiên, tôi đã chứng minh (trong luận văn "Suy nghĩ về nguyên nhân nóng và lạnh") rằng ngọn lửa sơ đẳng của Aristôt hoặc cái chất nhiệt đặc biệt – theo cách nói của những nhà thông thái mới,... chỉ là một điều bịa đặt và tôi đã khẳng định rằng lửa và nhiệt chẳng qua chỉ là do chuyển động quay của các tiểu phân, đặc biệt của những chất đã tạo ra vật...".

Quan điểm về bản chất động học của nhiệt lại cho phép Lômônôxôp xác định sự cần thiết phải có "một độ lạnh lớn nhất và cuối cùng[1] ứng với sự ngừng hoàn toàn chuyển động quay của các tiểu phân". Cũng quan điểm đó đã giúp Lômônôxôp xác lập rằng nhiệt không thể truyền tự nhiên từ vật lạnh sang vật nóng hơn, điều này ngày nay là một trong những dạng phát biểu nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học.

Năm 1748, trong bức thư viết cho Ơle (Euler), Lômônôxôp đã đề ra ý kiến về định luật bảo toàn của chất và mở rộng nó ra thành định luật *bảo toàn chất và chuyển động của vật chất*. Ông viết : "một vật làm cho vật khác chuyển động bằng sự va chạm của nó bị mất một lượng chuyển động bằng lượng chuyển động mà nó truyền cho vật kia". Định luật bảo toàn của Lômônôxôp đã "xuất phát từ sự thừa nhận tính vật chất của tự nhiên và thể hiện tính vĩnh cửu và tính bất diệt của vật chất và chuyển động, thể hiện sự liên hệ lẫn nhau và tùy thuộc lẫn nhau của các hiện tượng tự nhiên[2]. Định luật bảo toàn của Lômônôxôp là một trong những mốc đầu tiên để đi tới định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng mà nguyên lí thứ nhất của nhiệt động lực học là biểu thức định lượng.

Nghiên cứu về thuộc tính của khí, Lômônôxôp cũng thiết lập được rằng dưới những áp suất lớn, định luật Bôilơ không còn áp dụng được cho không khí.

Trong lĩnh vực dung dịch, Lômônôxôp nghiên cứu sự tỏa nhiệt và hấp thụ nhiệt khi hình thành dung dịch, nghiên cứu độ tan và sự phụ thuộc độ tan của các muối vào nhiệt độ, nghiên cứu sự kết tinh và nhiều hiện tượng khác. Ông là người đầu tiên tìm thấy băng điểm của dung dịch thấp hơn của dung môi nguyên chất.

Trên cơ sở rất nhiều công trình nghiên cứu có kết quả của mình, Lômônôxôp đã xây dựng giáo trình Hóa lí đầu tiên trên thế giới. Trong báo cáo hàng năm gửi Viện Hàn lâm khoa học (1751), ông cho biết đã "giảng cho sinh viên những Cơ sở đầu tiên của Hóa lí và đã lên lớp cho sinh viên mỗi tuần bốn giờ". Các bài học này đều có kèm theo những thí nghiệm chứng minh.

Lômônôxôp là Viện sĩ Viện Hàn lâm khoa học Nga, Thụy Điển và nhiều viện Hàn lâm khác.

Nhờ sáng kiến và những vận động bền bỉ của Lômônôxôp, lần đầu tiên nước Nga mở trường Đại học Tổng hợp Matxcơva, ngày nay mang tên ông.

---

(1) Nghĩa là nhiệt độ thấp nhất mà ngày nay ta gọi là độ không tuyệt đối.

(2) K.Phataliep, *Về sự khủng hoảng của chủ nghĩa duy vật máy móc trong vật lí*. Bản tin của trường Đại học Tổng hợp Lômônôxôp Matxcơva, số 10, năm 1952, tr. 24 (tiếng Nga).

§2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN

1. Hệ và sự phân loại chúng

a) *Hệ vĩ mô.* Nhiệt động lực học chỉ nghiên cứu những *hệ vĩ mô* gồm một số lớn tiểu phân.

Một lượng khí trong $1mm^3$ là một hệ vĩ mô vì nó chứa hàng triệu triệu phân tử (ở 1 atm và 0^oC, $1mm^3$ khí chứa $2,7.10^{16}$ phân tử).

Khi một vật hoặc một tập hợp nhiều vật vĩ mô được coi là hệ khảo sát thì tất cả các vật khác còn lại, kể cả không khí bao quanh nó là *môi trường bên ngoài* đối với nó.

b) Hệ cô lập, hệ đóng và hệ mở. Hệ có thể tương tác với bên ngoài qua những ranh giới của nó. Tương tác đó bao gồm việc trao đổi năng lượng (dưới dạng nhiệt, công) hoặc trao đổi chất.

Nếu nhiệt không thể truyền vào hệ và cũng không thể từ hệ truyền ra ngoài thì hệ là cô lập về nhiệt.

Một hệ không trao đổi gì về năng lượng, cũng không trao đổi chất với bên ngoài là một *hệ cô lập*. Thể tích của nó phải không đổi, vì mọi biến thiên thể tích đều gắn liền với việc sản ra công chống áp suất ngoài (trừ trường hợp áp suất ngoài bằng không).

Hệ đóng là hệ không trao đổi chất nhưng có thể trao đổi năng lượng với bên ngoài, và thể tích của nó có thể thay đổi. *Hệ mở* là hệ không bị ràng buộc bởi một hạn chế nào, tức là những hệ không cô lập.

c) *Hệ đồng thể và dị thể, đồng nhất và không đồng nhất* : Hệ là *đồng thể* (homogène) nếu các thuộc tính của nó hoặc không đổi, hoặc thay đổi đều liên tục từ điểm này qua điểm kia, hoàn toàn không có những bề mặt phân chia trong hệ. *Bề mặt phân chia* là những bề mặt vật lí mà khi đi qua nó thì có sự thay đổi đột biến những thuộc tính vĩ mô nào đó của hệ. Nếu trong hệ có những bề mặt phân chia như thế thì hệ là *dị thể* (hétérogène). Thí dụ hệ hợp bởi nước lỏng và nước đá là hệ dị thể. Bề mặt phân chia nước lỏng và nước đá là một bề mặt vật lí biểu thị sự đứt đoạn trong những

thuộc tính của nước : khi đi qua nó, tỉ khối của nước thay đổi đột biến (tỉ khối nước lỏng xấp xỉ 1, tỉ khối nước đá xấp xỉ 0,9).

Cần phân biệt những khái niệm đồng thể, dị thể với những khái niệm đồng nhất và không đồng nhất. Hệ đồng nhất là hệ có thành phần như nhau và có các thuộc tính như nhau ở khắp mọi điểm của hệ. Nếu không được như thế thì hệ là *không đồng nhất.*

Hệ đồng nhất bắt buộc phải là hệ đồng thể. Nhưng hệ đồng thể không tất yếu là hệ đồng nhất. Thí dụ khí quyển là một hệ đồng thể, không có bề mặt phân chia, nhưng các thuộc tính của nó như áp suất, tỉ khối, v.v... thay đổi dần theo độ cao : Vậy đó là một hệ không đồng nhất.

d) *Khái niệm pha* : Tập hợp những phần đồng thể giống nhau của một hệ họp thành một *pha* (hay *tướng).* Nó được giới hạn với những phần khác bằng những bề mặt phân chia. Thí dụ hệ họp bởi nước lỏng và nước đá có hai pha là pha nước lỏng và pha nước đá (nước đá có thể tồn tại trong hệ dưới dạng một mẩu hay nhiều mẩu, nhưng tất cả các mẩu nước đá (loại 1) trong hệ chỉ hợp thành một pha duy nhất).

Pha đơn giản (hay *pha nguyên chất)* chỉ gồm một chất hóa học nguyên chất. Pha chứa hai hay nhiều chất gọi là *pha tạp hợp,* thí dụ dung dịch muối trong nước hoặc hỗn hợp khí.

Một hệ đồng thể bao giờ cũng họp bởi một pha, pha này có thể là đơn giản hay tạp hợp. Còn hệ dị thể thì chứa ít ra là hai pha.

2. Thuộc tính và trạng thái của hệ

Trạng thái vĩ mô của hệ được xác định bởi tập hợp những thuộc tính vĩ mô độc lập của nó.

a) *Thuộc tính khuếch độ* : là những thuộc tính tỉ lệ thuận với khối lượng, còn *thuộc tính cường độ* thì không có đặc tính đó.

Đối với một hệ đồng nhất, những thuộc tính khuếch độ của nó như thể tích, trọng lượng, năng lượng, entrôpi v.v... có *cộng tính,* nghĩa là giá trị của chúng đối với toàn bộ hệ bằng tổng giá trị của chúng đối với từng phần của hệ.

Trái lại, những thuộc tính cường độ không có cộng tính. Thuộc nhóm này có nhiệt độ, áp suất, tỉ khối, nồng độ, thể tích riêng, thể tích mol, v.v.. Chỉ thuộc tính cường độ mới là những thuộc tính đặc thù của hệ vì chúng không phụ thuộc vào khối lượng của hệ và là giống nhau đối với toàn bộ hệ cũng như đối với bất kì phần giới nội nào của hệ (dĩ nhiên hệ phải là đồng nhất và ở trạng thái cân bằng).

b) *Tham số*[1] *của trạng thái* là bất luận thuộc tính nào, khuếch độ hay cường độ, dùng để mô tả trạng thái của hệ.

c) *Trạng thái dừng và trạng thái cân bằng. Trạng thái dừng* là trạng thái trong đó các thuộc tính của hệ không thay đổi theo thời gian. Nếu ngoài ra, trong hệ, không những các thuộc tính của hệ không đổi theo thời gian, mà còn *không có một thông lượng dừng nào* (dòng nhiệt, dòng chất, v.v.. phân bố không đổi theo thời gian) do những tác dụng từ ngoài gây ra thì hệ được bảo là ở vào *trạng thái cân bằng nhiệt động* (gọi tắt là *trạng thái cân bằng*).

Một hệ cô lập, không tương tác với bên ngoài, nếu chưa ở vào trạng thái cân bằng thì theo thời gian, sớm hay muộn, bao giờ cũng tự đi tới trạng thái cân bằng nhiệt động và không khi nào tự nó hệ có thể đi thoát ra khỏi trạng thái này. Luận điểm này được thừa nhận như một *tiên đề cơ bản của nhiệt động lực học*. Trong hệ còn có những *thăng giáng*, những sai lệch không lớn đối với trạng thái cân bằng, không làm thay đổi trạng thái cân bằng vĩ mô, do đó trong nhiệt động lực học, người ta bỏ qua.

Nhiệt động lực học nghiên cứu chủ yếu các thuộc tính của những hệ cân bằng. Do đó *hệ nhiệt động* không phải là bất cứ hệ vĩ mô nào mà là những *hệ vĩ mô ở trạng thái cân bằng*. Cũng vậy *tham số nhiệt động* phải là những tham số nào đặc trưng cho hệ ở trạng thái cân bằng của nó.

---

(1) *Tham số* thường cũng gọi là *thông số* (paramètre)

3. Lượng chất

Lượng chất có thể tính ra *gam* hay ra *mol*. *Mol là lượng chất chứa số tiểu phân (phân tử, nguyên tử hoặc ion) của chất bằng số Avôgađrô N:*

$$= 6{,}023.10^{23}$$

Thí dụ : 1 mol khí hiđro H_2 (phân tử) là lượng chất chứa $N = 6{,}023.10^{23}$ phân tử H_2, còn 1 mol khí hiđro H (nguyên tử tự do) là lượng chất chứa $N = 6{,}023.10^{23}$ nguyên tử H ; 1 mol ion H^+ là lượng chất chứa $N = 6{,}023.10^{23}$ ion H^+. Do đó khi nói đến *mol* thì cần hiểu theo nội dung vừa trình bày, không hiểu theo nội dung cũ coi mol như đồng nhất với phân tử gam.

4. Áp suất và nhiệt độ

a) *Áp suất* đặc trưng cho lực tương tác của hệ với môi trường bên ngoài. Nó đo bằng lực tác dụng thẳng góc lên đơn vị bề mặt của hệ.

Đơn vị chính thức của áp suất là *niutơn trên mét vuông* (N/m^2), đơn vị này bé nên còn dùng những đơn vị *bar, torr, atmôtphe kĩ thuật* ;

1 *bar* = 10^5 N/m^2 (= 10^6 bari ; bari = din/cm^2 là đơn vị CGS về áp suất) ;

1 *torr* (lấy tên Torricelli) = 1mmHg là áp suất một cột thủy ngân cao 1mm có khối lượng riêng 13,595g/cm^3 ở 0^oC trong trọng trường có gia tốc 980,665cm/s^2. Tính ra N/m^2 sẽ được : 1 torr = 1mmHg = 133,3 N/m^2.

1 *atmôtphe kĩ thuật*, kí hiệu là *at*, là áp suất bằng $9{,}81.10^4 N/m^2$ = 0,981 bar.

Atmôtphe vật lí (thường chỉ gọi là atmôtphe) kí hiệu là *atm* là đơn vị ngoài bảng, được dùng phổ biến trong nhiệt động lực hóa học.

1 *atm* (vật lí) = 760 mmHg = $1{,}013.10^5$ N/m^2 = 1,013 bar = 1,135 *at* (kĩ thuật).

b) *Nhiệt độ* là độ đo cường độ chuyển động nhiệt của các phân tử chứa trong vật, nó xác định chiều truyền nhiệt. Thực nghiệm cho biết khi hai vật có nhiệt độ khác nhau tiếp xúc nhau, nhiệt sẽ truyền từ vật nóng sang vật lạnh cho tới khi nhiệt độ của hai vật trở thành bằng nhau, sự san bằng nhiệt độ đó dẫn hệ tới trạng thái *cân bằng*

nhiệt. Cân bằng nhiệt động luôn luôn bao hàm cân bằng nhiệt : tất cả các phần khác nhau của hệ cân bằng phải có cùng nhiệt độ như nhau ; ngoài ra nếu hệ tiếp xúc với bên ngoài qua một vỏ dẫn nhiệt thì hệ cũng phải cân bằng nhiệt với bên ngoài.

Độ Kenvin (K) là đơn vị nhiệt độ theo nhiệt giai (thang nhiệt độ) tuyệt đối nhiệt động lực trong đó giá trị 273,16K (chính xác) được gán cho nhiệt độ điểm ba của nước. Nhiệt độ 0^oC (bách phân Xenxiuxơ) ứng với 273,15K. Nhiệt độ K và t^oC liên hệ với nhau theo phương trình :

$$T = t + 273,15$$

5. Quá trình

a) *Quá trình nhiệt động* là mọi biến đổi xảy ra trong hệ mà có liên quan với sự biến thiên dù chỉ một tham số trạng thái của hệ.

b) *Quá trình đóng* hay *chu trình* là quá trình trong đó hệ đi từ một trạng thái đầu, chịu một loạt biến hóa rồi lại trở về trạng thái đầu. *Quá trình mở* là quá trình trong đó trạng thái đầu và cuối của hệ là khác nhau.

c) *Quá trình cân bằng hay gần tĩnh*. Phương pháp nhiệt động chỉ áp dụng chặt chẽ cho *quá trình cân bằng*, tức là *quá trình cấu tạo bởi một dãy liên tục những trạng thái cân bằng* (danh từ của Đuhem). Chính xác hơn, *quá trình cân bằng là quá trình mà trong suốt thời gian diễn biến của nó, trong hệ lúc nào cũng chỉ có những sai lệch vô cùng nhỏ so với trạng thái cân bằng*. Nếu không được như thế thì quá trình là *không cân bằng*.

Từ trên suy ra *tính hai chiều* của quá trình cân bằng bởi vì trạng thái cân bằng có thể chịu những sự chệch vô cùng nhỏ sang phía này hay phía kia khi chỉ làm thay đổi vô cùng ít những điều kiện cân bằng. Nói cách khác, khả năng của quá trình cân bằng diễn ra theo chiều thuận hay theo chiều nghịch là như nhau.

Trong quá trình cân bằng, những tham số nào của hệ mà không phải là được giữ cố định thì chỉ có thể biến thiên vô cùng chậm về

mặt vật lí. Vì thế quá trình cân bằng còn gọi là *gần tĩnh* hay *hầu tĩnh* (danh từ của Caratêôđôry).

Khái niệm về quá trình cân bằng thống nhất những khái niệm đối kháng là quá trình và cân bằng. Khái niệm đó vừa là mâu thuẫn lại vừa rất đạt, rất phong phú. Qua khái niệm đó, ta nhận thức được khả năng áp dụng nhiệt động lực học, khoa học về *trạng thái* cân bằng, cho những quá trình, tức là cho *những biến đổi* của hệ.

d) *Quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch*. Quá trình 1 → 2 gọi là *thuận nghịch* nếu có thể thực hiện được quá trình ngược 2 → 1 đi qua đúng mọi trạng thái trung gian như lần đi thuận sao cho *khi hệ trở về trạng thái đầu thì không còn tồn tại* một biến đổi nào trong chính hệ cũng như ở môi trường xung quanh. Nếu không được như thế thì quá trình là *không thuận nghịch*.

Bất luận quá trình nào mà có ma sát thì đều là không thuận nghịch, bởi vì trong sự ma sát, một phần công chuyển thành nhiệt. Những bề mặt cọ sát vào nhau nóng lên và nhiệt khuếch tán ra xung quanh. Nếu không tiêu thụ công của một vật khác thì không thể nào chuyển được nhiệt này trở về những bề mặt cọ sát để lại biến nó hoàn toàn ra công.

Trong nhiệt động lực học, quá trình thuận nghịch chỉ có thể là quá trình cân bằng. Thực vậy, quá trình cân bằng có liên quan với cân bằng không những trong hệ mà cả trên biên giới của hệ với môi trường xung quanh. Do đó nếu hệ thực hiện quá trình cân bằng theo chiều thuận rồi theo chiều nghịch bằng cách đi qua cũng những trạng thái cân bằng (chính xác là vô cùng gần những trạng thái cân bằng) như ở lần đi thuận, nhưng theo trình tự ngược thì rõ ràng là không những hệ mà cả môi trường xung quanh cũng trở về đúng trạng thái đầu và kết quả là không còn tồn tại một biến đổi nào ở hệ cũng như ở môi trường xung quanh. Như vậy, tính thuận nghịch là một thuộc tính của quá trình cân bằng.

Đối với những quá trình nghiên cứu trong giáo trình này, những thuật ngữ quá trình cân bằng, gần tĩnh và thuận nghịch được dùng đồng nghĩa với nhau.

Chú ý rằng những khái niệm đó chỉ là sự trừu tượng hóa. *Những quá trình thực bao giờ cũng là không thuận nghịch* ở mức độ lớn hay nhỏ vì trong thực tế bao giờ cũng có ma sát và trao đổi nhiệt.

Cần phân biệt khái niệm thuận nghịch nhiệt động với khái niệm thuận nghịch dùng cho phản ứng hóa học. Trong hóa học, phản ứng thuận nghịch là loại phản ứng gồm hai phản ứng đơn giản hơn, một phản ứng thuận và một phản ứng nghịch, xảy ra đồng thời và ngược chiều nhau. Phản ứng thuận nghịch mỗi lúc là kết quả tổng hợp của hai phản ứng thuận nghịch đó. Tùy theo điều kiện, một trong hai chiều thuận hay nghịch có thể chiếm ưu thế và phản ứng thuận nghịch tổng quát sẽ diễn ra theo chiều đó cho đến khi đạt tới trạng thái cân bằng hóa học. Trong điều kiện diễn biến thông thường của nó, phản ứng thuận nghịch hóa học là một quá trình không thuận nghịch nhiệt động. Một phản ứng thuận nghịch hóa học sẽ chỉ đồng thời là thuận nghịch nhiệt động nếu tính thuận nghịch này được bảo đảm bằng những điều kiện đặc biệt, thí dụ như khi tiến hành phản ứng trong một nguyên tố Ganvani (pin điện) có sức điện động chỉ khác sức điện động ngược chiều tác dụng từ ngoài vào nó một lượng vô cùng nhỏ sao cho quá trình trong nguyên tố Ganvani lúc nào cũng diễn ra một cách gần tĩnh và bất cứ lúc nào cũng có thể làm đảo được chiều của quá trình bằng cách làm thay đổi vô cùng ít sức điện động bên ngoài.

Nói chung, về nguyên tắc, *có thể tiến hành nhiều quá trình một cách thuận nghịch nhiệt động*. Muốn vậy, cần phải tránh mọi sự mất nhiệt do ma sát, ngoài ra quá trình phải diễn ra vô cùng chậm về mặt vật lí sao cho mọi tác dụng lúc nào cũng cân bằng với tác dụng đối kháng của chúng (chính xác là chỉ khác nhau vô cùng ít). Xem thí dụ về công giãn nở ở đoạn 12. Dưới đây là một thí dụ khác.

Thí dụ muốn nấu nóng một cốc nước từ nhiệt độ T_1 lên T_2. Nếu đặt ngay cốc nước lên bếp điện thì cách nấu này là căn bản không thuận nghịch vì nó ứng với sự trao đổi nhiệt trực tiếp giữa những vật có một hiệu nhiệt độ hữu hạn : nhiệt độ bếp điện cao hơn nhiệt độ cốc nước rất nhiều và phần nước ở sát bếp điện nóng hơn ở những điểm khác, do đó không bảo đảm được cân bằng nhiệt mỗi lúc ở khắp mọi điểm trong hệ (cốc nước) với nguồn nhiệt (bếp điện).

Để nấu nóng một cách thuận nghịch từ T_1 đến T_2 thì phải đặt cốc nước trong máy điều nhiệt có nhiệt độ $T_1 + dT$, ở đây dT chỉ một phần rất nhỏ của một độ, thí

dụ 1/100 của 1°. Sau khi cốc nước cân bằng nhiệt với máy điều nhiệt và đã hấp thụ một nhiệt lượng δQ rất nhỏ, mới điều chỉnh máy điều nhiệt để nhiệt độ của nó trở thành $T_1 + 2dT$. Sau khi cốc nước cân bằng nhiệt ở nhiệt độ này, lại điều chỉnh máy điều nhiệt để nó có nhiệt độ $T_1 + 3dT$, v.v... cứ như thế cho đến khi nào đạt tới nhiệt độ T_2.

Nếu muốn làm nguội cốc nước từ T_2 đến T_1 thì cũng làm như vậy nhưng theo trình tự ngược. Dĩ nhiên, ở cả hai lần, nấu nóng và làm nguội, nếu dT càng nhỏ thì quá trình càng gần với điều kiện thuận nghịch lí tưởng.

Rõ ràng là cách làm như thế chỉ có thể có trong tưởng tượng.

Nhưng không phải vì thế mà các quá trình thuận nghịch hay cách tiến hành thuận nghịch không đáng để ta nghiên cứu. Trái lại, việc nghiên cứu lí thuyết những quá trình ấy có tầm quan trọng rất lớn.

Nói chung, những kết luận do nhiệt động lực học thu được đối với những quá trình thuận nghịch đóng vai trò như là những *định lí giới hạn* mà từ đó có thể tiên liệu cần phải tiến hành những quá trình thực của hệ như thế nào để được kết quả tốt nhất. Thí dụ, chỉ trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động, công do hệ sản ra mới là lớn nhất (công cực đại).

e) *Một số dạng quá trình nhiệt động thường gặp* : Dù đóng hay mở, thuận nghịch hay không, quá trình ở nhiệt độ không đổi gọi là *đẳng nhiệt*, ở áp suất không đổi gọi là *đẳng áp*, ở thể tích không đổi gọi là *đẳng tích*. Quá trình *đoạn nhiệt* là quá trình trong đó hệ không nhận nhiệt và cũng không nhường nhiệt cho bên ngoài (δQ = 0).

6. Hàm trạng thái của hệ

a) Một đại lượng nhiệt động là *hàm của trạng thái của hệ* nếu biến thiên của đại lượng đó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ, không phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình, đặc biệt không phụ thuộc vào việc quá trình đã thực hiện thuận nghịch hay không.

b) Nói chung, *tất cả các tham số trạng thái của hệ đều là những hàm trạng thái của hệ* vì những tham số đó chỉ đặc trưng cho trạng

thái đang xét của hệ. Do đó khi hệ chuyển từ trạng thái đầu sang trạng thái cuối, biến thiên của những tham số trạng thái của hệ chỉ phụ thuộc vào những trạng thái đó, không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian.

Một biến thiên hữu hạn của một tham số trạng thái x trong quá trình được ghi là $\Delta x = x_2 - x_1$, trong đó x_1 và x_2 là giá trị của x ở trạng thái đầu và cuối.

Một biến thiên vô cùng bé của tham số trạng thái x sẽ ghi là dx hoặc ∂x.

Nếu hệ đi từ một trạng thái đầu, rồi lại trở về trạng thái đầu, nghĩa là thực hiện một *chu trình* thì tới cuối chu trình nó lại đạt được những thuộc tính mà nó có ở trạng thái đầu. Như vậy *đối với toàn bộ chu trình, biến thiên của bất kì tham số trạng thái nào cũng đều bằng không.*

c) Có những đại lượng không phải là hàm trạng thái của hệ trong trường hợp chung. Đặc biệt, nhiệt lượng Q do hệ nhận được và công A do hệ sản ra không những phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ mà còn phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình. Chúng đặc trưng cho quá trình chứ không phải là thuộc tính (hàm trạng thái) của hệ. Ta quy ước dùng kí hiệu δ để chỉ những lượng vô cùng nhỏ của những đại lượng nào không phải là hàm trạng thái của hệ, thí dụ δQ hoặc δA và dành kí hiệu vi phân d hoặc ∂ cho những biến thiên vô cùng nhỏ của những tham số là hàm trạng thái của hệ, thí dụ dT, dp, dV v.v... (Chú ý không nhầm với kí hiệu biến phân δ, kí hiệu này có thể dùng cho mọi đại lượng bất kì).

7. Năng lượng

a) *Định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng.* Khái niệm năng lượng gắn liền mật thiết với khái niệm vận động. Chủ nghĩa duy vật biện chứng dậy rằng vận động là hình thái tồn tại của vật chất. Không thể quan niệm vật chất tách rời vận động cũng như không thể quan niệm vận động tách rời vật chất.

Năng lượng chính là độ đo vận động các vật chất trong mọi biến đổi của nó từ dạng này sang dạng khác. Độ đo ở đây cần được hiểu theo nghĩa triết học đầy đủ, tức là đại lượng đặc trưng cho cả hai mặt định tính và định lượng của hiện tượng. Hai mặt này được thể hiện trong định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng. Mặt định lượng là ở chỗ khẳng định rằng năng lượng của hệ không thể sinh ra hay mất đi, chỉ có thể chuyển từ dạng này sang dạng khác theo những tỉ lệ tương đương hoàn toàn xác định về mặt số lượng.

Định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng còn có mặt định tính, mặt chất, do Ăngghen chỉ ra trong *Phép biện chứng của tự nhiên*. Ăngghen nhấn mạnh rằng mặt chất của định luật đó mới thật là đặc biệt quan trọng. Sự khám phá ra mặt chất đó là một trong những công lao lớn nhất mà Ăngghen đã đóng góp cho khoa học. Vì năng lượng là độ đo vận động của vật chất nên mặt chất đó của định luật cũng biểu thị *tính không thể tiêu diệt được và tính không thể sinh ra của vận động vật chất, tính có thể chuyển hóa vô tận của vận động vật chất từ dạng này sang dạng khác*. Như vậy, định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng là một trong những định luật chung nhất của tự nhiên. Ăngghen xem định luật đó là sự xác nhận những luận điểm cơ bản của chủ nghĩa duy vật biện chứng, là chủ nghĩa thừa nhận tính có trước của vật chất với các thuộc tính không thể hủy diệt của nó.

b) *Nội năng của hệ*. Thường trong nhiệt động lực học, không xét chuyển động của hệ, mà xét toàn bộ hệ và biến thiên thế năng của hệ trong chuyển động đó, nên năng lượng của hệ là *nội năng* của nó.

Nếu hệ là một pha (khí, lỏng hoặc tinh thể), nội năng của hệ, xét theo quan điểm động học phân tử, gồm có :

1) động năng về chuyển động phân tử của hệ, bao gồm chuyển động tịnh tiến và chuyển động quay của các phân tử của hệ ;

2) năng lượng tương tác giữa các phân tử ;

3) năng lượng dao động của các nguyên tử và nhóm nguyên tử chứa trong phân tử ;

4) năng lượng của các mức electron được điền trong nguyên tử ;

5) năng lượng dự trữ của các hạt nhân nguyên tử, v.v...

c) *Đơn vị năng lượng*. Đơn vị chính thức về năng lượng, công, nhiệt và các thế nhiệt động là *jun* tuyệt đối (J), 1jun = 10^7 ec.

Calo là đơn vị không chính thức, được dùng phổ biến trong nhiệt động lực học hóa học. Hiện nay, trong hệ quốc tế SI cũng như trong bảng đơn vị hợp pháp nước ta, không dùng những đơn vị calo cũ như calo 15^oC, nhưng dùng một đơn vị calo quy ước gọi là *calo nhiệt kĩ thuật* hoặc *calo quốc tế* :

1 cal quốc tế = 4,1868 jun tuyệt đối

Các nhà nhiệt hóa học quen dùng một đơn vị calo quy ước khác gọi là *calo nhiệt hóa học*.

1 cal nhiệt hóa học = 4,1840 jun tuyệt đối,

1 cal quốc tế = 1,00067 cal nhiệt hóa học,

Những đơn vị *lít.atm* (1*l*.atm = 101,33J = 24,2 cal quốc tế) hoặc *cm^3.atm* (1cm^3.atm = 0,1013J = 0,0242 cal quốc tế) là những đơn vị ngoài bảng.

Trong những tính toán thực hành, khi không cần có độ chính xác cao có thể chấp nhận cal quốc tế ≈ cal nhiệt hóa học. Cần nhớ :

1 cal = 4,18 jun = 0,0413 *l*.atm = 41,3 cm^3 . atm

1 jun = 0,239 cal = 9,869 cm^3 . atm = $9,869.10^{-3}$ *l*.atm

1 *l*.atm = 101,33 jun = 24,2 cal.

8. Đại cương về nhiệt và công

Có hai cách khác nhau chuyển năng lượng từ vật này sang vật khác. Nếu sự chuyển chỉ có liên quan với sự tăng cường độ chuyển động phân tử trong hệ nhận năng lượng thì sự chuyển đó được thực hiện dưới dạng *nhiệt*. Nếu sự chuyển năng lượng có liên quan với sự chuyển dịch của những khối lượng vĩ mô dưới tác dụng của những lực nào đó, thì sự chuyển đó được thực hiện dưới dạng *công*. Thí dụ, sự nâng một vật lên cao trong trường trọng lực, sự giãn nở của khí chống áp suất ngoài, sự chuyển một lượng điện từ điện thế cao sang điện thế thấp v.v...

Công là một hình thái vật lí vĩ mô, có trật tự, định hướng của sự chuyển năng lượng từ hệ thực hiện công đến hệ mà công đó được tác dụng vào. Còn nhiệt, trái lại, là một hình thái vật lí vi mô, không có trật tự của sự trao đổi năng lượng giữa các hệ, thực hiện qua chuyển động hỗn loạn (chuyển động nhiệt) của các tiểu phân.

Nhiệt và công đều có thứ nguyên của năng lượng nhưng không phải là những dạng năng lượng của hệ mà chỉ là những hình thái chuyển năng lượng, tức là chỉ đặc trưng cho quá trình.

9. Nhiệt dung

Nhiệt dung là một trong những đại lượng quan trọng bậc nhất để đặc trưng về mặt nhiệt động cho các chất và quá trình. Nhưng nhiệt động lực học không cho được những giá trị bằng số của nhiệt dung, không xác định được sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ. Vấn đề này chỉ có thể giải quyết dựa vào thực nghiệm hoặc dựa vào những quan điểm lí thuyết (thuyết động học phân tử, vật lí thống kê, thuyết lượng tử) không thuộc lĩnh vực nhiệt động lực học.

a) Định nghĩa : Nhiệt dung thường được định nghĩa là nhiệt lượng cần để làm nóng hệ thêm $1^{o}C$. Chính xác hơn : nhiệt dung của hệ trong một quá trình là tỉ số giữa nhiệt lượng kèm theo quá trình và độ biến thiên tương ứng của nhiệt độ. Khi đó phải giả thiết không có phản ứng hóa học, không có biến đổi pha và không có sự thay đổi thành phần của hệ. Nếu Q là lượng nhiệt trong điều kiện đó và ứng với biến thiên của nhiệt độ từ T đến T + ΔT thì *nhiệt dung trung bình* $\overline{C}$ của hệ trong khoảng nhiệt độ đó bằng :

$$\overline{C} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{\Delta t}$$

Q tính là dương khi hệ nhận nhiệt và là âm khi hệ tỏa nhiệt, T là nhiệt độ Kenvin, t là nhiệt độ bách phân Xenxiuxơ (Celsius), $\Delta T = \Delta t$.

Nếu $\Delta T \to dT$, $Q \to \delta Q$, ta sẽ được *nhiệt dung thực* C của hệ ở nhiệt độ T :

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta Q}{dt}$$

Giá trị bằng số của nhiệt dung có thể biến thiên từ $-\infty$ đến $+\infty$. Nếu hệ nhận nhiệt lượng $\delta Q > 0$ và giãn đẳng nhiệt ($dT = 0$) thì khi đó nhiệt dung $C = +\infty$. Nếu hệ tỏa ra nhiệt lượng ấy ($\delta Q < 0$) và co lại đẳng nhiệt ($dT = 0$) thì $C = -\infty$ (xem thêm chú thích(1)).

Để có một *định nghĩa đơn trị* về nhiệt dung, còn cần phải chỉ rõ hệ nhận nhiệt trong những điều kiện nào. Nếu cung nhiệt cho hệ trong điều kiện thể tích của hệ không đổi, ta có *nhiệt dung đẳng tích* :

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

Nếu cung nhiệt cho hệ ở p không đổi, ta được *nhiệt dung đẳng áp* :

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

C_p của một vật lớn hơn C_V của nó vì ở p không đổi, nhiệt được dùng không những để làm nóng vật mà còn dùng cho công giãn nở thể tích. Công giãn nở này rất bé đối với chất rắn và đa số chất lỏng, do đó ở nhiệt độ không cao lắm thì C_p của chúng chỉ khác ít với C_V. Chỉ đối với chất khí thì C_p mới rõ rệt lớn hơn C_V.

Nhiệt dung thường tính ra cal/K và có thể quy về một lượng bất kì của chất. Thường nó quy về 1 mol (nhiệt dung mol). *Nhiệt dung riêng* hay *tỉ nhiệt* là nhiệt dung quy về 1 gam hay 1kg.

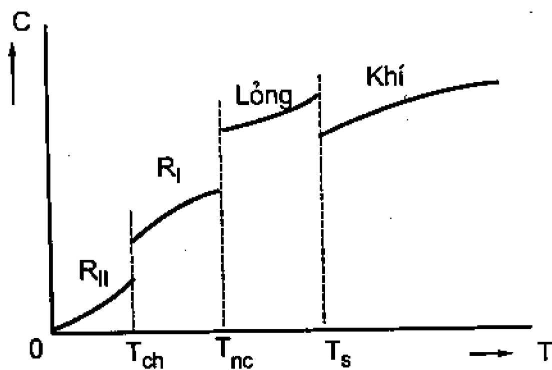
---

(1) Định nghĩa về nhiệt dung gắn liền mật thiết với khái niệm về *máy điều nhiệt*. Trong nhiệt động lực học, *máy điều nhiệt (hoặc nguồn nhiệt)* là vật có nhiệt dung rất lớn ($C \to \infty$) sao cho trong sự trao đổi nhiệt giữa nó với một hệ khác, nhiệt độ của nó không đổi.

Theo hệ SI, đơn vị nhiệt dung là jun/K :

$$1\ cal/K = 4{,}1868\ J/K.$$

b) *Sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ.* Hình I – 1 biểu diễn sơ lược dáng điệu biến thiên của nhiệt dung theo nhiệt độ và theo những trạng thái tập hợp khác nhau (rắn, lỏng, khí) của cùng một chất nguyên chất (giả thiết chất này có hai dạng tinh thể bền R_I và R_{II} khác nhau). Ở những nhiệt độ chuyển pha (chuyển hóa tinh thể, nóng chảy, sôi) nhiệt dung bằng vô cực vì đối với chất nguyên chất, quá trình chuyển pha xảy ra ở nhiệt độ không đổi và ở những nhiệt độ đó đường biểu diễn nhiệt dung bị đứt đoạn.



Hình I – 1. Sơ đồ biểu diễn nhiệt dung (C_p hoặc C_v) của một chất theo nhiệt độ và theo những trạng thái tập hợp khác nhau (T_{ch} = nhiệt độ chuyển hóa tinh thể $R_{II} - R_I$; T_{nc} = nhiệt độ nóng chảy ; T_s = nhiệt độ sôi).

Nhiệt dung của chất rắn thay đổi theo T thường rõ rệt hơn chất lỏng và khí. Nó bằng không ở gần 0K (C_p cũng như C_v).

Nhiệt dung của một chất ở thể lỏng thường lớn hơn nhiệt dung của chất đó ở thể rắn hoặc thể khí. Thí dụ C_p của nước ở thể lỏng bằng 75,658 J/K.mol, của nước đá bằng 38,100 J/K.mol (xấp xỉ một nửa), của hơi nước ở $20^o C$ bằng 32,604 J/K.mol.

Trong thực tế, để biểu thị sự phụ thuộc nhiệt dung của các chất vào nhiệt độ, người ta thường dùng những *công thức nội suy* là những phương trình kinh nghiệm rút ra từ những kết quả đo hoặc từ những tài liệu tính toán và có thể dùng trong một khoảng nhiệt độ khá rộng từ 273K đến vài nghìn K. Những công thức đó có nhiều dạng khác nhau. Thường gặp nhất là :

$$C_p = a + bT + cT^2 + ... \qquad (I.1)$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + ... \qquad (I.2)$$

T là nhiệt độ tuyệt đối Kenvin, a, b, c, c' là những hằng số kinh nghiệm có những trị số khác nhau ở những công thức khác nhau. Chú ý rằng a không phải là nhiệt dung ở T = 0K bởi vì giới hạn cuối của việc dùng những công thức đó là ở gần khoảng 273K (0^oC). Đối với (I.1), số những số hạng trong công thức phụ thuộc vào mức độ chính xác cần có và vào độ lớn của khoảng nhiệt độ.

10. Phương trình trạng thái

Đối với những pha nguyên chất, đơn giản, áp suất p, thể tích V và nhiệt độ tuyệt đối T được liên hệ với nhau bằng một phương trình gọi là phương trình trạng thái :

$$f(p, V, T) = 0 \qquad (I.3)$$

tức là chỉ 2 trong 3 tham số p, V, T mới là độc lập và khi đã biết 2 tham số thì nhờ (I.3) sẽ xác định được tham số thứ ba.

Nhiệt động lực học không cho khả năng suy ra được dạng cụ thể của phương trình trạng thái. Muốn tìm thấy những phương trình này thì phải nhờ thực nghiệm hoặc phải dựa vào thuyết động học khí và vật lí thống kê. Hiện nay, phương trình trạng thái chỉ được biết đối với chất khí, không được biết đối với chất lỏng và chất rắn.

Đối với *khí lí tưởng nguyên chất* là hệ nhiệt động đơn giản nhất, phương trình trạng thái là *phương trình Clapêron – Menđêlêep* :

$$pV = RT \text{ (đối với 1 mol khí)} \qquad (I.4)$$

V = thể tích mol, R = hằng số khí.

Đối với *khí thực*, phương trình đơn giản nhất và mô tả khá đúng về mặt định tính những thuộc tính của khí thực, và ngay cả của *chất lỏng* là *phương trình Van de Van* (Van der Waals) :

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \text{ (đối với 1 mol khí)} \qquad (I.5)$$

Phương trình này có hai số hạng hiệu chính : một số hạng b về thể tích riêng của những phân tử khí và một số hạng a về áp suất, a/V^2 gọi là *áp suất nội* của khí thực, có kể đến lực tương tác (lực hút Van de Van) giữa các phân tử khí thực (a và b là những hằng số có những trị số khác nhau ở những khí khác nhau).

Khi $p >> a/V^2$ và $V >> b$ thì (I.5) chuyển thành phương trình trạng thái của khí lí tưởng pV = RT.

Đối với n mol khí, phương trình trạng thái có dạng :

Khí lí tưởng : $pV = nRT$ (I.6)

Khí thực : $\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb) = nRT$ (I.7)

Trong các phương trình này, V là thể tích chứa n mol khí. Khi n = 1, ta trở lại (I.4) và (I.5).

Hằng số khí R **: được dùng rộng rãi trong các phép tính nhiệt động nên cần biết cách biểu thị nó theo những đơn vị khác nhau.**

Ở 0°C (T = 273,15K) và p = 1,013 bar = 76cmHg, 1mol khí lí tưởng choán thể tích $V = 22415\ cm^3$.

a) Trong hệ CGS :

$p = h\rho g = 76.13,595.980,665 = 1013243\ din/cm^2$

(h = độ cao cột Hg, ρ = khối lượng riêng của Hg, g = gia tốc trọng trường).

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{1013243 . 22415}{273,15} = 8,314.10^7 \text{ ec/K.mol}$$

b) Nếu chuyển ra jun (đơn vị hợp pháp), 1 jun = 10^7 ec ;

R = 8,314 jun/K.mol

c) Nếu chuyển ra cal (1 jun = 0,239 cal)

$$R = 8,314 \,.\, 0,239 = 1,987 \text{ cal/K.mol}$$

d) Nếu chuyển ra lít . atm (1 jun = 9,869 . 10^{-3} l.atm) hoặc cm^3.atm (1 jun = 9,869 cm^3.atm) :

$$R = 8,314 \,.\, 9,869 \,.\, 10^{-3} = 0,082 l\text{.atm/K.mol}$$

$$R = 82,06 \text{ cm}^3\text{.atm/K.mol}$$

11. Phương trình đoạn nhiệt thuận nghịch đối với khí lí tưởng

a) *Phương trình Poatxông* (Poisson) : Trong sự giãn hay nén *đoạn nhiệt* của khí lí tưởng, cả 3 tham số p, V, T thay đổi đồng thời. Do đó phương trình trạng thái pV = nRT tuy luôn luôn đúng nhưng không dùng được để tính những biến thiên đồng thời của p, V, T. Để làm sự tính này, cần phải chuyển sang một dạng khác, gắn liền với điều kiện đoạn nhiệt (δQ = 0) của quá trình. Dạng đó là *phương trình đoạn nhiệt của khí lí tưởng*, thường gọi là *phương trình Poatxông*, chỉ đúng đối với quá trình đoạn nhiệt *thuận nghịch*. Nó có dạng sau, đúng cho 1 mol cũng như n mol khí :

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{const}} \qquad \left(\gamma = \frac{C_p}{C_v}\right) \qquad \text{(I.8)}$$

Đưa T = pV/nR vào (I.8) sẽ được :

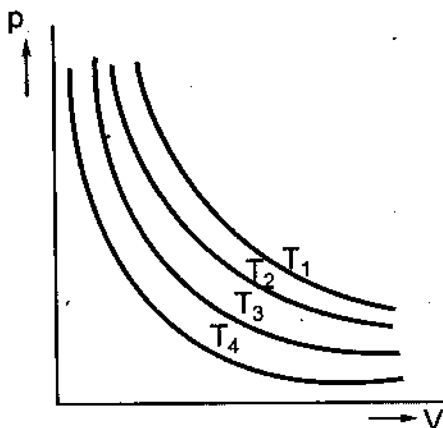
$$\frac{pV \,.\, V^{\gamma-1}}{nR} = \frac{pV^{\gamma}}{nR} = \text{const}$$

Vì R = const nên :

$$\boxed{pV^{\gamma} = \text{const}} \qquad \text{(I.9)}$$

(I.9) là một dạng khác của phương trình Poatxông. Trong các phương trình đó, $\gamma = C_p/C_v$ là tỉ số giữa C_p và C_v của khí lí tưởng và được coi là hằng số không phụ thuộc vào T và V.

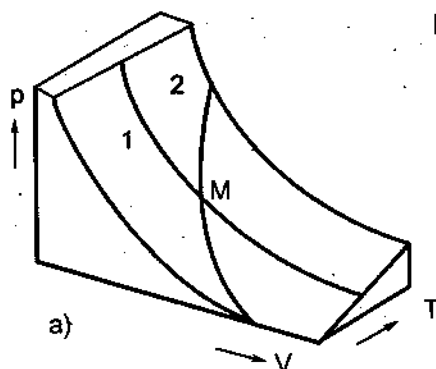
Có thể thiết lập phương trình Poatxông dựa vào nguyên lí thứ nhất hoặc bằng phương pháp độc lập với nguyên lí này (ta thừa nhận không chứng minh).

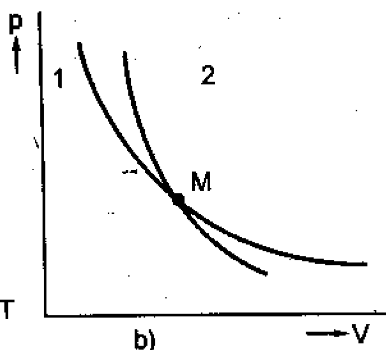


Hình I–2. Họ đường đẳng nhiệt (hypebon) của khí lí tưởng : $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$

b) *So sánh đường đẳng nhiệt và đoạn nhiệt của khí lí tưởng* : Ở T = const, đường đẳng nhiệt của khí lí tưởng pV = nRT = const là một hypebon đều. Trong giản đồ p–V, những đường đẳng nhiệt họp thành một họ hypebon, đường nọ phân bố trên đường kia, càng cao nếu nhiệt độ càng cao (hình I–2).

Đường đoạn nhiệt pV^γ = const của khí lí tưởng cũng họp thành một họ tương tự như những đường đẳng nhiệt nhưng *có độ dốc lớn hơn*.



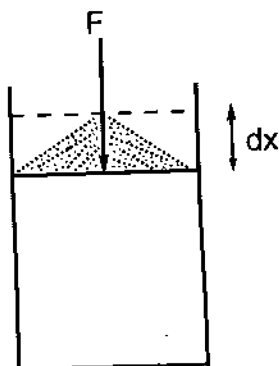


Hình I–3. So sánh đường đẳng nhiệt (1) và đoạn nhiệt (2) của khí lí tưởng : a) giản đồ không gian p, V, T ; b) hình chiếu trong mặt phẳng p–V

Tại mỗi điểm M của mặt phẳng p–V (hình I–3) có một đường đẳng nhiệt và một đường đoạn nhiệt đi qua. Chú ý rằng dọc theo đường đẳng nhiệt, nhiệt độ không đổi, còn dọc theo đường đoạn nhiệt, nhiệt độ biến thiên liên tục, giảm dần từ trên xuống dưới.

12. Công giãn nở

Xét sự giãn nở của một khí chứa trong một xilanh thẳng đứng (Hình I–4) có tiết diện ngang S không đổi, phía trên khép bằng một pittông di động không ma sát, trên pittông có đặt một số trọng lượng nào đó (thí dụ một nắm cát). Toàn bộ thiết bị đặt trong máy điều nhiệt có nhiệt độ T = const.



Hình I – 4. Công chống áp suất ngoài

Gọi F là lực bên ngoài tác dụng lên khí (do áp suất khí quyển, trọng lượng pittông và do những trọng lượng đặt trên pittông). Áp suất ngoài tác dụng lên khí sẽ là :

p_e = F/S (p_e = $p_{ngoài}$, từ chữ La Tinh exterior = bên ngoài).

Khi pittông dừng lại tại một vị trí cân bằng nào đó có nghĩa là áp suất ngoài cân bằng với áp suất trong của khí. Bây giờ lấy bớt một trọng lượng nhỏ trên pittông, p_e trở thành hơi bé hơn $p_{hệ}$, do đó pittông đi lên một đoạn nhỏ dx theo chiều làm tăng thể tích và khí đã thực hiện được trong quá trình đó một công nhỏ δA chống áp suất ngoài.

Do chiều chuyển động của pittông và lực bên ngoài F ngược chiều nhau, nên

$$\delta A = -Fdx = -p_e Sdx$$

Nhưng Sdx = dV = biến thiên thể tích của khí. Vậy :

$$\delta A = -p_e dV$$

Chú ý ở đây dV > 0 (khí giãn nở thể tích) do đó δA < 0 : Khi giãn nở khí đã thực hiện một công âm cho bên ngoài.

Trái lại nếu dV < 0 (sự nén khí) thì δA > 0 : bên ngoài đã thực hiện một công lên hệ khí (khí nhận một công dương).

Chú ý rằng công thức trên đúng không những cho chất khí mà cho mọi chất bất kì.

Đối với một biến thiên hữu hạn của thể tích từ V_1 đến V_2, công toàn phần mà hệ thực hiện được sẽ bằng tổng những công sơ cấp trong từng quá trình nhỏ. Giá trị của công toàn phần tùy thuộc vào cách tiến hành quá trình.

1) Giả sử ta thực hiện quá trình một cách thuận nghịch nhiệt động : tức là vô cùng chậm, mỗi lần chỉ lấy bớt trên pittông một trọng lượng vô cùng nhỏ (thí dụ

một hạt cát) làm cho áp suất trong và ngoài chỉ khác nhau vô cùng ít, pittông chỉ đi lên một đoạn dx vô cùng nhỏ, đạt tới một vị trí cân bằng mới, sau đó ta lại tiếp tục thực hiện như vậy đối với quá trình vô cùng nhỏ tiếp theo, cứ như thế cho đến khi nào thể tích của hệ bằng V_2. Như vậy, áp suất trong hệ lúc nào cũng chỉ khác vô cùng ít áp suất ngoài, và ta có thể chấp nhận, với một sai số cực kì bé :

$$p_{hệ} = -p_e = -p$$

Khi đó, công giãn nở trong mỗi quá trình thuận nghịch vô cùng nhỏ (sơ cấp) là :

$$\delta A = -pdV \qquad (I.10)$$

ở đây p là tham số cường độ, còn V là tham số khuếch độ của hệ.

Công giãn nở toàn phần sẽ là tổng những công sơ cấp vô cùng nhỏ đó, tức là :

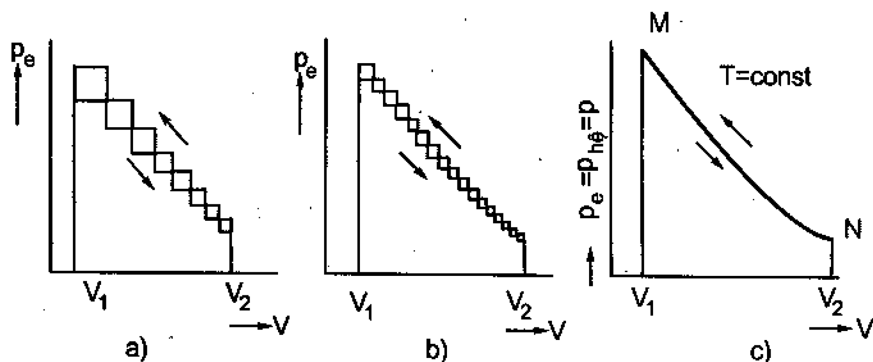
$$A = -\int_1^2 pdV$$

Giá trị của tích phân này xác định bằng diện tích V_1MNV_2 ở dưới đường cong p, V của hình I–5c.

Nếu sau khi đạt tới thể tích V_2, ta thêm dần trên pittông những trọng lượng vô cùng nhỏ mà ta đã bỏ bớt dần trong lần trước thì có thể làm cho khí trở về thể tích ban đầu. Nếu lần này cũng thực hiện quá trình một cách thuận nghịch, vô cùng chậm, thì khí sẽ đi qua lần lượt, nhưng theo trình tự ngược, tất cả những trạng thái trung gian đã đi qua trong lần đi thuận.

Nói thật đúng thì những trạng thái trung gian liên tiếp của hệ không thể hoàn toàn giống hệt nhau ở hai lần đi vì ở cả hai lần không lúc nào p_e có thể hoàn toàn bằng $p_{hệ}$ (vì như thế lúc nào pittông cũng sẽ đứng yên, không chuyển động được) : ở lần đi lên, mỗi lúc $p_e = p_{hệ} - \varepsilon$ còn ở lần đi xuống, mỗi lúc $p_e = p_{hệ} + \varepsilon$. Tuy nhiên, nếu máy làm việc lí tưởng, không có ma sát, ta có thể tưởng tượng lấy ε bé bao nhiêu cũng được. Do đó có thể xem quá trình thuận nghịch hay quá trình cân bằng như là giới hạn chung, theo nghĩa toán học, của hai quá trình có thể thực hiện theo hai chiều ngược nhau.

2) Bây giờ, đáng lẽ thêm (hoặc bớt) dần những trọng lượng vô cùng nhỏ trên pittông, ta thêm (hoặc bớt) những trọng lượng tương đối lớn hơn thì pittông cũng có thể đi xuống (hoặc đi lên) ứng với những thể tích V_1 và V_2 đã cho. Nhưng mỗi lúc hệ ở vào một trạng thái càng khác với trạng thái cân bằng nếu tốc độ của quá trình càng lớn : coi ở cùng một thời điểm, áp suất của hệ có những giá trị khác nhau ở các phần khác nhau của hệ, đồng thời lại khác với áp suất ngoài. Quá trình ngược và hoàn toàn lặp lại những trạng thái đó không thể có được. Nếu p_e rất khác với $p_{hệ}$ thì không thể nào bằng cách chỉ làm thay đổi vô cùng ít p_e mà làm đảo được chiều diễn biến của quá trình. Những quá trình xảy ra càng xa điều kiện cân bằng thì tính không thuận nghịch càng lớn. Hình I–5 biểu diễn những quá trình không thuận nghịch (a, b) và thuận nghịch (c).



Hình I–5. *Sơ đồ những quá trình không thuận nghịch (a, b) và thuận nghịch (c) ở T = const*

Trong những quá trình không thuận nghịch (hình I–5a và b) công do hệ sản ra bằng diện tích ở dưới đường bậc thang dưới và công do bên ngoài tác dụng lên hệ bằng diện tích dưới đường bậc thang trên. Tính không thuận nghịch của quá trình càng giảm, hai đường bậc thang càng gần nhau và tới giới hạn, ở quá trình hoàn toàn thuận nghịch (hình I–5c), chúng trở thành một đường cong duy nhất.

Chỉ trong trường hợp này công do khí sản ra được khi giãn nở từ V_1 đến V_2 mới là công cực đại. Quá trình càng không thuận nghịch, công do hệ sản ra càng bé hơn công cực đại.

Mặt khác, trong quá trình nghịch, tức là trong sự nén khí ta phải tiêu tốn công từ ngoài. Công này sẽ là *cực tiểu* nếu sự nén được thực hiện theo cách thuận nghịch. Nó bằng công cực đại trong quá trình giãn nở nhưng dĩ nhiên là ngược dấu. Quá trình càng không thuận nghịch, công cần thiết cho sự nén càng lớn.

Thí dụ trên đồng thời cũng cho thấy rõ công không phải là một hàm trạng trạng thái của hệ, giá trị của nó không những phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ mà còn phụ thuộc cả vào cách tiến hành quá trình.

13. Một số dạng ngoại công của hệ

a) Công đặc trưng cho nhiều quá trình năng lượng. Thuộc tính chung của những quá trình này là sự tiêu hao năng lượng của hệ để thắng những lực tác dụng từ ngoài lên hệ. Trong quá trình đó, nếu hệ mất năng lượng dưới dạng công thì công sẽ tính là dương (hệ thực hiện công dương chống bên ngoài). Nếu hệ nhận năng lượng dưới dạng công từ bên ngoài thì công sẽ tính là âm (hệ thực hiện công âm chống bên ngoài).

Những công đó là *công ngoài* hay *ngoại công* của hệ, trong nhiệt động lực học chỉ gọi tắt là *công*. Điều chủ yếu là phải có những lực từ ngoài tác dụng lên hệ.

Nếu khí giãn nở trong chân không (p_e = 0) thì công giãn nở sẽ bằng không, vì không phải thắng một lực nào bên ngoài.

b) Cũng như đối với công giãn nở, bất cứ dạng công nào khác cũng có thể xác định từ hai đại lượng, một đại lượng là thừa số cường độ (hoặc lực suy rộng), đại lượng kia là thừa số khuếch độ (hoặc tọa độ suy rộng). Trong một quá trình vô cùng nhỏ, công sơ cấp (vô cùng nhỏ) bằng tích của thừa số cường độ với biến thiên của thừa số khuếch độ tương ứng :

$$\delta A = YdX$$

δA = công sơ cấp ; dấu δ chỉ rằng công vô cùng nhỏ này không phải là vi phân toàn phần ; Y = thừa số cường độ ; X = thừa số khuếch độ.

Thí dụ, công giãn nở của hệ chống áp suất ngoài :

$$\delta A = -pdV \ (Y = -p, X = V)$$

Công điện của nguyên tố Ganvani (pin điện) :

$$\delta A = -Edq \ (Y = E, X = q)$$

ở đây E là sức điện động của nguyên tố Ganvani, q là điện tích (tính là âm khi do nguyên tố Ganvani xuất ra cho bên ngoài).

Công của sức căng bề mặt khi bề mặt biến thiên một lượng dS :

$$\delta A = \sigma dS \ (Y = \sigma, X = S)$$

ở đây σ là sức căng bề mặt, S là diện tích bề mặt.

Ở dạng tổng quát, biểu thức định lượng của công vô cùng nhỏ là :

$$\delta A = Y_1dX_1 + Y_2dX_2 + \ldots = \Sigma Y_idX_i$$

§3. MỘT SỐ HỆ THỨC TOÁN HỌC LIÊN HỆ CÁC THAM SỐ TRẠNG THÁI

1. Định lí thứ nhất về vi phân toàn phần

Giả sử z là hàm của hai biến độc lập x và y :

$$z = z\,(x,y) \tag{I.11}$$

Vi phân toàn phần của z là :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{I.12}$$

Nếu dz viết dưới dạng :

$$dz = Mdx + Ndy \qquad (I.13)$$

trong đó M và N cũng là những hàm của x và y :

$$M = M(x,y),\ N = N(x,y)$$

thì điều kiện để dz là vi phân toàn phần của hàm z (x,y) là :

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y,\ N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad (I.14)$$

Từ đó rút ra :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \text{ và } \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Nhưng giá trị của đạo hàm không phụ thuộc vào thứ tự lấy đạo hàm, do đó :

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y} \qquad (I.15)$$

Đó là điều kiện để (I.13) là vi phân toàn phần của hàm (I.11). Như thế là đã chứng minh *định lí thứ nhất* về vi phân toàn phần. *Định lí nghịch* là : Nếu M và N không thỏa mãn (I.15) tức là nếu

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

thì biểu thức dz = Mdx + Ndy không phải là vi phân toàn phần.

2. Định lí thứ hai

Nếu đại lượng dưới dấu tích phân là một vi phân toàn phần thì giá trị của tích phân không phụ thuộc vào đường đi (đường tích phân), chỉ phụ thuộc vào tọa độ của điểm đầu và cuối (ta thừa nhận không chứng minh).

Thí dụ, nếu dz là vi phân toàn phần của hàm z = a (x,y) thì :

$$\int_1^2 dz\ (x,y) = z(x_2,\ y_2) - z(x_1,\ y_1) = z_2 - z_1 = \Delta z \qquad (I.16)$$

Có thể đi từ 1 đến 2 qua con đường 1a2 hay 1b2 nhưng nếu dz là vi phân toàn phần thì luôn luôn có :

$$\int_{1a2} dz = \int_{1b2} dz = \int_1^2 dz = z_2 - z_1 \qquad (I.17)$$

Ngược lại, nếu giá trị của một tích phân không phụ thuộc vào đường tích phân, chỉ phụ thuộc vào những tọa độ của điểm đầu và cuối, thì đại lượng dưới dấu tích phân là một vi phân toàn phần đúng.

3. Từ (I.16) nếu $x_2 = x_1$, $y_2 = y_1$ thì $z_2 = z_1$ và $\Delta z = 0$, tức là *tích phân của một vi phân toàn phần dọc theo một chu vi kín (đi từ điểm đầu lại trở về đúng điểm đầu) bằng không.*

$$\boxed{\oint dz = 0} \qquad (I.18)$$

ở đây vòng tròn ở dấu tích phân có nghĩa là tích phân được lấy dọc theo một chu vi kín.

Ngược lại, nếu tích phân dọc theo một chu vi kín bằng không thì đại lượng dưới dấu tích phân là một vi phân toàn phần đúng.

4. Ở trên đã nói các ***tham số trạng thái*** của hệ đều là những ***hàm trạng thái*** của hệ, tức là biến thiên của chúng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ. Như thế, phù hợp với những luận điểm toán học vừa trình bày, khi nói :

a) một đại lượng nhiệt động z nào đó là một hàm trạng thái của hệ, thì cũng có thể nói :

b) dz là một vi phân toàn phần ;

c) $\int_{1a2} dz = \int_{1b2} dz = \int_1^2 dz = z_2 - z_1 = \Delta z = \text{const}$

d) $\oint dz = 0$

Về mặt toán học, các cách nói đó đều tương đương nhau. Nói theo một cách nào đó là suy ra các cách kia.

5. Đa số các quá trình diễn ra trong điều kiện có một tham số nào đó được giữ không đổi. Vì thế những đạo hàm riêng được dùng rộng rãi trong nhiệt động lực học. Chúng liên hệ với nhau bằng

những đẳng thức thiết lập như sau. Ta trở lại vi phân toàn phần của hàm $z = z(x, y)$:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Những đạo hàm riêng $(\partial z/\partial x)_y$ và $(\partial z/\partial y)_x$ không phụ thuộc vào những vi phân dx và dy là những đại lượng vô cùng nhỏ độc lập. Do đó luôn luôn có thể chọn dx và dy sao cho $dz = 0$, tức là $z = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y d_z x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x d_z y = 0 \qquad \text{(I.19)}$$

Khi điều kiện này được thỏa mãn thì :

$$\frac{d_z x}{d_z y} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

trở thành đạo hàm riêng của x theo y ở z = const. Do đó, từ (I.19) suy ra :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

hoặc :

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1} \qquad \text{(I.20)}$$

Những hệ thức đó cho phép tìm được một đạo hàm riêng khi đã biết 2 đạo hàm riêng kia và đã biết sự phụ thuộc $f(x,y,z) = 0$ tương ứng. Thí dụ, từ phương trình trạng thái $f(p,V,T) = 0$ suy ra :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \qquad \text{(I.21)}$$

hoặc :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} \qquad \text{(I.22)}$$

Đối với những chất ở trạng thái rắn hay lỏng, hệ số $(\partial p/\partial T)_V$ rất khó xác định bằng thực nghiệm, nhưng nhờ (I.22) nó được thay bằng tỉ số giữa $(\partial V/\partial T)$ và $(\partial V/\partial p)_T$ là những đại lượng dễ xác định trực tiếp bằng thực nghiệm hơn.

Gọi α là hệ số giãn nở nhiệt đẳng áp và β là hệ số nén đẳng nhiệt của một chất xác định như sau :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{I.23}$$

ta có, theo (I.22)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \tag{I.24}$$

Đối với Hg, $\alpha = 1{,}8.10^{-4}\ {}^oC^{-1}$; $\beta = 0{,}385.10^{-10}\ Pa^{-1}$ do đó $(\partial p/\partial T)_v = 4{,}6.10^6\ Pa/{}^oC$; Nếu $\Delta T = 3^o$ thì $\Delta p = 13{,}98.10^6\ Pa$.

Vậy chỉ hơi đốt nóng nhiệt kế thủy ngân quá mức là nó vỡ tan.

CHƯƠNG II

NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

§1. NỘI DUNG NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT

Như đã nói, nguyên lí I là một tiên đề được rút ra từ kinh nghiệm của loài người. Vì những dữ kiện thực nghiệm rất nhiều nên việc lựa chọn chúng để xây dựng nguyên lí I là tùy ý. Do đó có nhiều cách phát biểu khác nhau cho nguyên lí I nhưng tất cả đều tương đương nhau, lấy một cách nào đó làm khởi điểm là suy ra được mọi cách khác.

Nếu xuất phát từ lí do muốn có một sự kiểm nghiệm trực tiếp và chính xác nhất thì có thể trình bày nguyên lí 1 dưới dạng một định luật kinh nghiệm hoàn toàn chắc chắn là nguyên lí tương đương.

1. Quá trình đóng (chu trình). Nguyên lí tương đương

Nếu hệ thực hiện công A cho bên ngoài, công A tính là âm. Nếu hệ nhận nhiệt Q từ bên ngoài, Q tính là dương. Với quy ước đó, *sự tương đương giữa nhiệt và công trong các chu trình* có thể phát biểu :

Khi một hệ nhiệt động thực hiện một chu trình trong đó nó chỉ trao đổi năng lượng với bên ngoài dưới dạng nhiệt và công :

1) Nếu nó nhận nhiệt ($Q > 0$) thì nó sản công $A < 0$ cho bên ngoài ;

2) Nếu nó nhận công ($A > 0$) thì nó nhường nhiệt ($Q < 0$) cho bên ngoài.

3) Giữa những công và nhiệt lượng đó có một tỉ lệ xác định nghiêm ngặt không đổi :

$$-\frac{A}{Q} = J = \text{const} \qquad \text{(II.1)}$$

J gọi là *đương lượng cơ học của nhiệt*. Sự không đổi của hệ số tỉ lệ J phản ánh sự tương đương về số lượng giữa công và nhiệt.

Chú ý rằng trong (II.1), A là kết toán, tức là tổng đại số các công do hệ sản ra hoặc nhận được, Q là kết toán, tức là tổng đại số các nhiệt lượng do hệ nhận được hoặc nhường cho bên ngoài đối với toàn bộ chu trình khép kín.

Trị số của J tùy thuộc vào đơn vị được chọn để biểu thị Q và A. Nếu Q tính ra calo quốc tế (cũng gọi là calo nhiệt kĩ thuật) và A tính ra jun tuyệt đối thì :

$$J = \frac{4{,}1868 \text{ jun tuyệt đối}}{\text{cal quốc tế}}$$

tức là 1 cal quốc tế tương đương với 4,1868 jun tuyệt đối và ngược lại :

$$1 \text{ jun tuyệt đối} = \frac{1}{4{,}1868} = 0{,}239 \text{ cal quốc tế}$$

Nếu cả Q và A đều biểu thị bằng cùng một loại đơn vị, thí dụ tất cả bằng jun tuyệt đối (hệ quốc tế SI) hoặc tất cả bằng cal quốc tế thì J = 1. Khi đó (II.1) sẽ viết đơn giản là :

$$Q = -A \text{ hoặc } \boxed{Q + A = 0} \qquad \text{(II.2)}$$

Chúng ta sẽ dùng cách biểu thị này trong giáo trình.

2. Sự không thể có động cơ vĩnh cửu loại một[1]

Từ (II.2) suy ra nếu trong một chu trình Q = 0 thì A = 0. Do đó sau mỗi chu trình, nếu không cung nhiệt cho hệ thì hệ không thể nào sản ra được công cho bên ngoài. Điều đó có nghĩa là không thể chế được động cơ vĩnh cửu (perpetuum mobile) loại một, tức là một thứ máy chuyển động vĩnh viễn (bất tuyệt) với sự thắng ma sát không thể tránh được giữa các bộ phận chuyển động của nó hoặc

(1) Về động cơ vĩnh cửu loại hai, xem nguyên lí II.

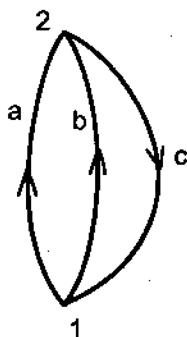
cho công có ích mà không phải tiêu vào đó năng lượng tương ứng lấy từ ngoài. Qua nhiều thế kỉ, những thí nghiệm nhiều vô kể theo hướng đó đều thất bại. Sự thất bại này không còn để nghi ngờ gì về sự đúng đắn của nguyên lí tương đương : muốn sản ra được công nhất thiết phải tiêu dùng vào đó một lượng năng lượng tương đương dưới một dạng nào đó. Các cơ quan khoa học của nhiều nước đã đình chỉ từ lâu việc nghiên cứu những dự án động cơ vĩnh cửu tương tự. Tóm lại :

Không thể có động cơ vĩnh cửu loại một.

Đó là một trong những cách phát biểu vắn tắt nguyên lí I. Chuyển động không ngừng của electron xung quanh hạt nhân nguyên tử hoặc của những hành tinh xung quanh Mặt Trời không mâu thuẫn với nguyên lí không thể có động cơ vĩnh cửu : chuyển động đó không có ma sát và không thực hiện công nào cho bên ngoài.

3. Quá trình mở. Nguyên lí trạng thái đầu và cuối

Giả thử một hệ có thể đi từ trạng thái đầu 1 đến trạng thái cuối 2 theo 2 đường khác nhau (hình II-1). Gọi kết toán nhiệt và công theo đường thứ nhất 1a2 là Q_1 và A_1, theo đường thứ hai 1b2 là Q_2 và A_2. Có thể xét thêm quá trình thứ ba 2c1 đưa hệ trở về trạng thái đầu và trong đó kết toán nhiệt và công là Q' và A'. Đối với chu trình 1a2c1, ta có, theo (II.2) :



Hình II-1. Để thiết lập nguyên lí trạng thái đầu và cuối

$$(Q_1 + Q') + (A_1 + A') = 0 \text{ hoặc}$$
$$Q_1 + A_1 = -(Q' + A')$$

Đối với chu trình 1b2c1 :

$$(Q_2 + Q') + (A_2 + A') = 0 \text{ hoặc } Q_2 + A_2 = -(Q' + A')$$

Từ đó thấy rõ :

$$Q_1 + A_1 = Q_2 + A_2$$

Có thể mở rộng lí luận này cho bao nhiêu cách đi từ 1 đến 2 cũng được :

$$Q_1 + A_1 = Q_2 + A_2 = Q_3 + A_3 = ... = const \quad (II.3)$$

Như vậy :

Đối với quá trình mở khi hệ chỉ trao đổi năng lượng với bên ngoài dưới dạng nhiệt và công, tổng Q + A chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ, hoàn toàn không phụ thuộc vào *đường đi*.

Đó là nguyên lí trạng thái đầu và cuối, tức là một dạng của nguyên lí I áp dụng cho những quá trình mở.

Chú ý rằng từng đại lượng Q hoặc A riêng rẽ có những giá trị khác nhau ở những đường đi khác nhau, nhưng tổng của chúng, tức là Q + A thì có một và chỉ một giá trị đối với tất cả các đường đi khác nhau từ 1 → 2 và là hoàn toàn xác định bởi trạng thái đầu và cuối của hệ.

Nói khác, đại lượng Q + A đối với mỗi quá trình được xác định bằng sự biến thiên của một thuộc tính nào đó của hệ. Thuộc tính này gọi là *nội năng* của hệ.

4. Nội năng

Nếu ở trạng thái đầu 1, nội năng của hệ có giá trị U_1 và ở trạng thái cuối 2, nó bằng U_2 thì đại lượng $\Delta U = U_2 - U_1$ gọi là độ biến thiên hay độ tăng nội năng của hệ. ΔU sẽ có giá trị dương nếu trong quá trình 1 → 2, nội năng của hệ tăng ($U_2 > U_1$).

Nếu hệ trao đổi năng lượng với bên ngoài dưới dạng nhiệt và công thì hiển nhiên rằng độ tăng nội năng ΔU của hệ phải bằng đúng phần năng lượng chuyển từ ngoài vào hệ dưới dạng nhiệt Q, cộng phần năng lượng chuyển từ hệ ra ngoài dưới dạng công A :

$$\boxed{\Delta U = Q + A} \quad (II.4)$$

Đó là biểu thức toán học của nguyên lí I.

Đối với quá trình đóng (chu trình) $\Delta U = 0$, đối với quá trình mở, $\Delta U = const$, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ, không phụ thuộc vào đường đi. Từ đó suy ra rằng :

Nội năng là một hàm trạng thái đơn trị, liên tục và hữu hạn của hệ. Đối với hệ cô lập, tức là hệ không trao đổi gì với bên ngoài, $Q = 0$, $A = 0$, do đó $\Delta U = 0$. Vậy :

Nội năng của một hệ cô lập được bảo toàn. Luận điểm này và những luận điểm trên cho thấy nguyên lí I không gì khác là biểu thức định lượng của định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng áp dụng cho những quá trình vĩ mô có liên quan với những hiện tượng nhiệt.

Chú ý rằng vì Q và A phụ thuộc vào khối lượng của hệ nên ***nội năng U là một thuộc tính khuếch độ*** của hệ.

5. Biểu thức vi phân của nguyên lí thứ nhất

Đối với những quá trình vô cùng nhỏ, thuận nghịch hay không thuận nghịch, (II.4) trở thành :

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta A} \qquad \text{(II.5)}$$

Đó là *biểu thức vi phân cơ bản* của nguyên lí I.

Trong (II.5), mặc dù từng số hạng δQ và δA coi riêng rẽ không phải là vi phân toàn phần, nhưng tổng $\delta Q + \delta A$ thì đúng là vi phân toàn phần và bằng dU.

Đó cũng là một cách phát biểu nguyên lí I.

Cần lưu ý rằng nhiệt động lực học không cho khả năng xác định được giá trị tuyệt đối nội năng của hệ. Thực vậy, nếu lấy tích phân p.tr. (II.5) $dU = \delta Q + \delta A$, sẽ được :

$$U = U_o + \int (\delta Q + \delta A)$$

U_o là hằng số tích phân. Như vậy nội năng của hệ ở mỗi trạng thái cân bằng chỉ được xác định với một hằng số cộng thêm tùy ý. Hằng

số này chỉ loại đi khi ta xét biến thiên nội năng trong những quá trình khác nhau :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 (\delta Q + \delta A) = Q + A$$

Ghi chú : Cần phân biệt cách viết : $\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$ với cách viết $\int_1^2 \delta Q = Q$ hoặc $\int_1^2 \delta A = A$

Cách thứ nhất chỉ áp dụng cho những đại lượng nào là thuộc tính của hệ (hàm trạng thái) và nó biểu thị biến thiên của thuộc tính đó trong quá trình $1 \rightarrow 2$.

Trong cách thứ hai, $\int_1^2 \delta Q$ chỉ có nghĩa là tổng của những nhiệt lượng δQ vô cùng nhỏ trong quá trình $1 \rightarrow 2$ và tổng đó bằng Q, chứ không có nghĩa là hiệu giữa hai giá trị ở trạng thái 1 và 2 của một hàm $Q = f(V, T)$ hay $Q = f(p, T)$ nào. Đối với công A cũng vậy.

§2. NHIỆT VÀ HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA QUÁ TRÌNH

Trong trường hợp tổng quát, công δA do hệ thực hiện gồm có công pdV gắn liền với sự thay đổi thể tích của hệ và các dạng công khác gọi là công có ích(1) $\delta A'$:

$$\delta A = -pdV + \delta A'$$

Do đó, nguyên lí I có thể viết :

$$dU = \delta Q + \delta A = \delta Q - pdV + \delta A'$$

$$\delta Q = dU + pdV - \delta A' \qquad \text{(II.6)}$$

1. Trường hợp không có công $\delta A'$

$$\delta A' = 0, \delta Q = dU + pdV \qquad \text{(II.7)}$$

---

(1) Công pdV không phải là không có ích, nó có thể dùng để làm chạy động cơ như trong chu trình Cácnô. Tuy nhiên, trong nhiều quá trình khác, đặc biệt trong phản ứng hóa học nó thường không được sử dụng.

a) *Quá trình đẳng tích* : $dV = 0$, $\delta Q_V = dU_V$, $Q_V = \Delta U_V$ (II.8)

Toàn bộ nhiệt do hệ hấp thụ trong quá trình này dùng làm tăng nội năng của hệ.

b) *Quá trình đẳng áp*. Vì p = const, (II.7) có thể viết :

$$\delta Q_p = dU + pdV = d(U + pV)$$

Đại lượng U + pV được gọi là *entanpi* của hệ, kí hiệu là H :

$$\boxed{H = U + pV} \qquad (II.9)$$

do đó :

$$\delta Q_p = dH_p , \qquad Q_p = \Delta H_p \qquad (II.10)$$

Từ (II.9) suy ra *entanpi H là một hàm trạng thái của hệ* vì U là hàm trạng thái, p và V là những tham số trạng thái của hệ. Cũng như nội năng U, *entanpi H là một thuộc tính khuếch độ*, tỉ lệ với khối lượng.

Kết luận : Trong trường hợp chung, δQ không phải là vi phân toàn phần, Q không phải là hàm trạng thái của hệ. Tuy nhiên đối với những hệ trong đó không có công nào khác ngoài công giãn nở thể tích thì có hai trường hợp riêng làm cho giá trị của Q chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ. Đó là :

1) Trường hợp quá trình đẳng tích : $Q_V = \Delta U_V$

2) Trường hợp quá trình đẳng áp : $Q_p = \Delta H_p$

2. Trường hợp có công δA'

(II.6) có thể viết :

$$\delta Q + \delta A' = dU + pdV \qquad (II.11)$$

δQ là *nhiệt* của quá trình, δA' là công có ích do hệ thực hiện cho bên ngoài trong quá trình đó. Đại lượng (δQ + δA') gọi là *hiệu ứng nhiệt* của quá trình. Đối với quá trình hữu hạn, hiệu ứng nhiệt là (Q + A').

a) *Quá trình đẳng tích* : $(\delta Q + \delta A')_V = \delta Q_V + \delta A'_V = dU_V$ (II.12)

hoặc : $Q_V + A'_V = \Delta U_V$; $Q_V = \Delta U_V - A'_V$ (II.13)

Từ đó thấy rõ đối với hệ có khả năng thực hiện công A', nhiệt của quá trình đẳng tích không còn bằng biến thiên nội năng của hệ, chỉ hiệu ứng nhiệt đẳng tích mới bằng đại lượng này.

b) *Quá trình đẳng áp* : ở p = const, dU + pdV = dH_p, do đó :

$$(\delta Q + \delta A')_p = \delta Q_p + \delta A'_p = dH_p \tag{II.14}$$

hoặc $Q_p + A'_p = \Delta H_p$; $Q_p = \Delta H_p - A'_p$ (II.15)

Vậy đối với hệ có khả năng thực hiện công A', chỉ hiệu ứng nhiệt đẳng áp chứ không phải nhiệt đẳng áp mới bằng biến thiên entanpi của hệ.

3. Nhiệt và hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học

a) Đối với những hệ trong đó không có công nào khác ngoài công giãn nở thể tích (thí dụ sự giãn nở hay sự nén của một khí nguyên chất hoặc của một hỗn hợp khí trong đó không có phản ứng hóa học) thì A' = 0 và $Q_v = \Delta U_v$, $Q_p = \Delta H_p$.

b) Đối với những hệ trong đó có phản ứng hóa học diễn ra thì vấn đề có khác.

1. Về nguyên tắc, đã có phản ứng hóa học thì phải có năng lượng hóa học tương ứng. Do đó phải có công A' có liên quan với phản ứng hóa học, có thể gọi nó là công hỏa học ($A' = A_{hóa}$). Nó có thể dùng vào một việc gì đó cho bên ngoài. Thí dụ nó có thể chuyển thành công điện trong nguyên tố Ganvani (pin điện).

Nếu tạo ra mọi điều kiện để công đó được thực hiện và thực hiện với mức tối đa có thể có (công cực đại) đối với trạng thái đầu và cuối đã cho trước của hệ, điều này dĩ nhiên chỉ có thể xảy ra khi phản ứng được tiến hành một cách *thuận nghịch nhiệt động* thì khi đó, theo (II.13) :

$$\Delta U_v = (Q_v)_{tn} + (A_{hóa,v})_{max} \tag{II.16}$$

(tn = thuận nghịch, max là chữ viết tắt của chữ La Tinh maximum = cực đại).

Cũng phản ứng đó, cũng những trạng thái đầu và cuối đã cho trước đó, nghĩa là cũng vẫn ΔU_v đó, nhưng nếu phản ứng tiến hành không thuận nghịch nhiệt động, thì dĩ nhiên $A_{hóa} < (A_{hóa})_{max}$ và $Q_v < (Q_v)_{tn}$. Đặc biệt, phản ứng có thể diễn ra *không thuận nghịch* tới mức $A_{hóa} = 0$, nghĩa là công của phản ứng hóa học mà hệ có khả năng thực hiện cho bên ngoài trong những điều kiện khác (điều kiện thuận nghịch nhiệt động) thì ở đây không được sản ra mà được chuyển hết thành nhiệt. Khi đó :

$$\Delta U_v = (Q_v)_{ktn} \tag{II.17}$$

(ktn = không thuận nghịch). Nói chung, nếu không bảo đảm những điều kiện thuận nghịch cần thiết (thí dụ thực hiện phản ứng trong nguyên tố Ganvani và thu xếp cho nguyên tố này làm việc thuận nghịch nhiệt động) thì tất cả mọi phản ứng hóa học đều diễn ra tự nhiên trong điều kiện thường theo cách không thuận nghịch (II.17). Sự so sánh (II.16) và (II.17) cho phép rút ra :

$$(Q_v)_{ktn} = (Q_v)_{tn} + (A_{hóa,v})_{max} \tag{II.18}$$

$(Q_v)_{ktn}$ gọi là *hiệu ứng nhiệt đẳng tích* của phản ứng. Theo (II.17) hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học là nhiệt kèm theo phản ứng khi phản ứng tiến hành không thuận nghịch nhiệt động, sao cho công hóa học không được sản ra cho bên ngoài. Chỉ hiệu ứng nhiệt đẳng tích mới bằng biến thiên nội năng của hệ. Thông thường người ta chỉ gọi tắt nó là *nhiệt đẳng tích* của phản ứng và chỉ kí hiệu đơn giản là Q_v khi không sợ có điều gì lầm lẫn với nhiệt của phản ứng tiến hành thuận nghịch nhiệt động.

2. Cũng tương tự như trên, đối với một phản ứng đã cho, với trạng thái đầu và cuối xác định, ta có :

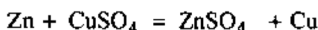
$$\Delta H_p = (Q_p)_{tn} + (A_{hóa,p})_{max} \tag{II.19}$$

$$\Delta H_p = (Q_p)_{ktn} \; ; A_{hóa,p} = 0 \tag{II.20}$$

$$(Q_p)_{ktn} = (Q_p)_{tn} + (A_{hóa,p})_{max} \tag{II.21}$$

$(Q_p)_{ktn}$ gọi là hiệu ứng nhiệt đẳng áp của phản ứng hóa học, khi $A_{hóa} = 0$. Chỉ hiệu ứng nhiệt này mới bằng ΔH_p của hệ. Khi không sợ điều gì lầm lẫn, ta cũng sẽ kí hiệu nó đơn giản bằng Q_p.

3. Bây giờ xét một thí dụ cụ thể. Nếu phản ứng hóa học :



$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

diễn ra tự nhiên trong một bình phản ứng ở p = 1 bar và t = 25°C thì nó tỏa ra một nhiệt lượng 230,736 kJ/mol. Cách tiến hành phản ứng như vậy là không thuận nghịch và hệ không thực hiện công A' nào chống bên ngoài. Do đó :

$\Delta H_p = (Q_p)_{ktn} = -230{,}736$ kJ/mol = hiệu ứng nhiệt của phản ứng (có dấu âm vì hệ nhường nhiệt cho bên ngoài).

Nhưng nếu phản ứng đó không diễn ra trong bình phản ứng thường, mà diễn ra trong một nguyên tố Ganvani (pin Đanien – Jacôbi) vẫn ở p và t như trên ; và trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động cần thiết, thì nhiệt tỏa ra chỉ bằng có 20,064 kJ. Trong điều kiện này, công cực đại của phản ứng hóa học, $A_{hóa}$ đã chuyển thành công điện và bằng 210,672 kJ. Ta thấy :

$$\Delta H_p = (Q_p)_{ktn} = (Q_p)_{tn} + (A'_p)_{max}.$$

Vì $(A'_p)_{max}$ là công điện do hệ sinh ra nên $A'_p < 0$.

$$-230{,}736 = -20{,}064 - 210{,}672$$

(hiệu ứng nhiệt) = (nhiệt) + (công điện).

§3. NHIỆT DUNG, NỘI NĂNG VÀ ENTANPI

1. Quan hệ giữa C_v và U, giữa C_p và H

Theo định nghĩa, $C_v = \delta Q_v / dT$. Nhưng theo (II.8), $\delta Q_v = dU_v$, vậy :

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v} \qquad (II.22)$$

Mặt khác, $C_p = \delta Q_p / dT$, nhưng $\delta Q_p = dH_p$ vậy :

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \tag{II.23}$$

2. Entanpi

Hàm entanpi $H = U + pV$ được dùng rộng rãi trong các nghiên cứu nhiệt động, đặc biệt đối với những quá trình ở p = const.

Không thể tính giá trị tuyệt đối của entanpi vì nó bao gồm giá trị tuyệt đối của nội năng.

Độ tăng entanpi của một chất ở áp suất 1 bar không đổi khi chuyển từ nhiệt độ chuẩn 298,15K lên nhiệt độ T(K) đã cho ($H^o_T - H^o_{298}$) hoặc từ 0K lên nhiệt độ T(K) ($H^o_T - H^o_o$) thường được gọi không chính xác là *entanpi* của chất đó.

Chỉ số "0" ở cao có nghĩa là chất được lấy *ở trạng thái chuẩn*, cụ thể là 1 mol chất được lấy ở dạng nguyên chất ở 1 bar tại nhiệt độ T ở trạng thái tập hợp bền nhất của chất đó trong điều kiện đã cho.

Chỉ số ở chân chỉ nhiệt độ tuyệt đối T(K) ; đối với nhiệt độ 298,15K (= 25° C) chỉ ghi tròn là 298 ; chỉ số "0" ở chân chỉ 0K.

Từ đẳng thức $C_p = (\partial H/\partial T)_p$, suy ra, ở p = const :

$$dH = C_p dT$$

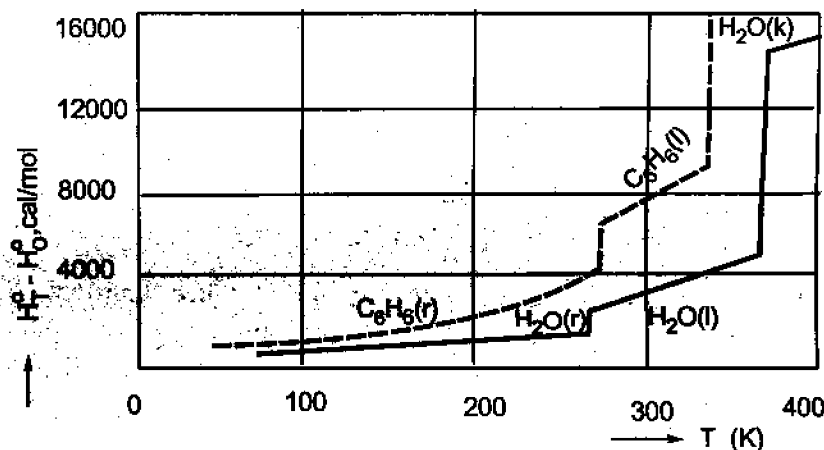
Lấy tích phân hệ thức này từ 0K đến T(K) ở p = 1bar = const đối với chất đã cho, sẽ được đại lượng $H^o_T - H^o_o$; nếu lấy tích phân từ 298,15K đến T(K) sẽ được $H^o_T - H^o_{298}$. Những đại lượng này là tổng những số hạng thu được bằng cách tích phân nhiệt dung C_p của chất ở từng trạng thái tập hợp xác định (rắn, lỏng, khí) trong những giới hạn nhiệt độ tương ứng và những độ tăng entanpi của chất trong các biến đổi trạng thái tập hợp của chất đó (tức là nhiệt mol chuyển pha L). Thí dụ, đối với 1 mol hơi nước, đại lượng $H^o_T - H^o_o$ ở 400K tính như sau :

$$H_T^o - H_o^o = \int_0^{273,15} C_{p,r}\, dT + L_{nc} + \int_{273,15}^{373,15} C_{p,l}\, dT + L_h + \int_{373,15}^{400} C_{p,k}\, dT$$

trong đó $C_{p,r}$, $C_{p,l}$, $C_{p,k}$ là nhiệt dung mol C_p của nước ở trạng thái rắn (r), lỏng (*l*) và khí (k) (hơi nước), còn L_{nc} là nhiệt mol nóng chảy của nước đá và L_h là nhiệt mol hóa hơi của nước lỏng.

Tất cả những điều đã nói đối với entanpi cũng áp dụng cho *nội năng* của mỗi chất nguyên chất. Đại lượng $U_T^o - U_o^o$ của một chất cũng được xác định như $H_T^o - H_o^o$ và cũng biến thiên theo T như $H_T^o - H_o^o$.

Hình II–2 trình bày những giá trị mol của đại lượng $H_T^o - H_o^o$ của một số chất theo nhiệt độ T.



Hình II–2. Đại lượng $H_T^o - H_o^o$ của một số chất theo T

§4. ÁP DỤNG NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT CHO KHÍ LÍ TƯỞNG

Trạng thái khí lí tưởng là trạng thái giới hạn của mọi khí thực tại áp suất vô cùng nhỏ ($p \to 0$). Nhiệt độ càng cao thì trạng thái của khí thực càng gần trạng thái khí lí tưởng tại áp suất p đã cho.

Nói chung, các phương trình nhiệt động thường áp dụng trước tiên cho khí lí tưởng vì chỉ trong trường hợp này các phương trình ấy mới có dạng đơn giản nhất. Đó là nhờ về mặt nhiệt động, khí lí tưởng có thể định nghĩa là một khí :

a) trước hết, nó tuân theo chính xác phương trình Clapêron – Menđêlêep $pV = RT$ (đối với 1 mol) là phương trình trạng thái đơn giản nhất.

b) sau nữa, nó tuân theo định luật Gay Luytxăc – Jun là định luật khẳng định khí lí tưởng có nội năng đơn giản nhất.

1. Định luật Gay Luytxăc – Jun

Trong trường hợp chung, đối với những hệ đơn giản, nội năng của hệ là hàm chỉ của 2 biến độc lập thí dụ thể tích và nhiệt độ, $U = U(V,T)$. Đối với khí lí tưởng, nội năng còn đơn giản hơn : *nội năng của khí lí tưởng là hàm chỉ của nhiệt độ*, $U = U(T)$. Đó là nội dung của định luật Gay Luytxăc – Jun, định luật này có thể phát biểu rõ ràng như sau :

Nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào thể tích hay áp suất, tức là :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ và } \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = 0 \qquad \text{(II.24)}$$

Đại lượng $(\partial U/\partial V)_T$ gọi là *áp suất nội*, vậy theo định luật Gay Luytxăc – Jun, *áp suất nội của khí lí tưởng bằng không*.

Nội năng của khí lí tưởng chỉ thay đổi khi nhiệt độ thay đổi, khi đó, không tùy thuộc vào V hay p, ta có :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \frac{dU}{dT} \qquad \text{(II.25)}$$

Vì $C_v = (\partial U/\partial T)_v$ nên từ (II.25) suy ra đối với 1 mol khí lí tưởng :

$$dU = C_v dT \qquad \text{(II.26)}$$

$$U = U_o + \int C_v dT \qquad \text{(II.27)}$$

U_o là hằng số tích phân :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \qquad \text{(II.28)}$$

Đối với n mol khí thì ở các hệ thức trên C_v phải thay bằng nC_v.

Từ định luật Gay Luytxăc – Jun lại suy ra *entanpi H của khí lí tưởng cũng là hàm chỉ của nhiệt độ*. Thực vậy :

$$H = U + pV = U + RT = f(T) \qquad \text{(II.29)}$$

do đó, ở T = const :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ và } \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{(II.30)}$$

Entanpi H của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào áp suất hay thể tích :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \frac{dH}{dT} \qquad \text{(II.31)}$$

Vì $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ nên từ (II.31) suy ra đối với 1 mol khí lí tưởng :

$$dH = C_p dT \qquad \text{(II.32)}$$

$$H = H_o + \int C_p dT \qquad \text{(II.33)}$$

H_o là hằng số tích phân :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \qquad \text{(II.34)}$$

Đối với n mol khí thì ở các hệ thức trên C_p phải thay bằng nC_p.

Định luật Gay Luytxăc – Jun được tìm ra bằng thực nghiệm. Nhưng cũng có thể suy ra định luật ấy từ lí thuyết động học phân tử. Cũng có thể thiết lập nó nhờ áp dụng nguyên lí II của nhiệt động lực học cho những chất tuân theo phương trình trạng thái của khí lí tưởng.

2. Phương trình $C_p - C_v$ đối với khí lí tưởng

Từ (II.22) và (II.23) ta có :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \text{(II.35)}$$

Từ H = U + pV, lấy đạo hàm hai vế theo T ở p const :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{(II.36)}$$

Kết hợp (II.35) với (II.36) :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{(II.37)}$$

Đối với khí lí tưởng, theo định luật Gay Luytxăc – Jun :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

Vậy :

$$C_p - C_v = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{(II.38)}$$

Đối với 1 mol khí lí tưởng pV = RT, từ đó :

$$V = \frac{RT}{p} \text{ và } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{(II.39)}$$

Đưa (II.39) vào (II.38) được :

$$\boxed{C_p - C_v = R} \text{ (1 mol khí)} \quad \text{(II.40)}$$

Vì R > 0 nên $C_p > C_v$.

Ghi chú : Có thể chứng minh rằng :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

do đó (II.37) thường viết dưới dạng :

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(II.37a)}$$

$(\partial U/\partial V)_T$ là áp suất nội, đối với khí lí tưởng nó bằng không, vậy (II.37a) lại chuyển thành (II.38).

3. Biểu thức của nguyên lí thứ nhất đối với khí lí tưởng

Theo nguyên lí thứ nhất :

$$dU = \delta Q + \delta A \text{ hoặc } \delta Q = dU - \delta A$$

Đối với khí lí tưởng, từ định luật Gay Luytxăc – Jun (II.26) :

$$dU = C_v dT$$

Còn công trong những quá trình đơn giản chỉ là công pdV. Đối với 1 mol khí lí tưởng pV = RT, p = RT/V, do đó :

$$\delta A = -pdV = -RT\frac{dV}{V} = -RTd\ln V$$

Vậy :

$$\boxed{\delta Q = C_v dT + pdV = C_v dT + RT\frac{dV}{V}} \qquad \text{(II.41)}$$

Đó là biểu thức của nguyên lí I đối với 1 mol khí lí tưởng. Có thể chuyển nó sang một dạng khác như sau :

$$\delta Q = C_v dT + pdV = (C_p - R)dT + pdV =$$

$$= C_p dT - RdT + pdV$$

Từ pV = RT suy ra pdV + Vdp = RdT, vậy :

$$\delta Q = C_p dT - pdT - Vdp + pdV = C_p dT - Vdp$$

Nhưng $Vdp = RT\dfrac{dp}{p}$ do đó :

$$\boxed{\delta Q = C_p dT - Vdp = C_p dT - RT\frac{dp}{p}} \qquad \text{(II.42)}$$

4. Công và nhiệt trong một số quá trình đơn giản (giả thiết thuận nghịch nhiệt động) đối với khí lí tưởng

a) *Quá trình đẳng tích* ($dV = 0$)

Công : Không có công giãn nở : $-\delta A = pdV = 0$

Nhiệt : Theo nguyên lí I, $\delta Q = dU + pdV$, $\delta Q_V = dU_V$. Đối với quá trình đẳng tích của n mol khí lí tưởng :

$$\delta Q_V = dU_V = nC_V dT \; ; \; Q_V = \Delta U_V = n\int_1^2 C_V dT \qquad (II.43)$$

Nếu C_V của khí lí tưởng không phụ thuộc vào T (khí đơn nguyên tử như khí trơ, hơi kim loại, hoặc khi khoảng nhiệt độ không lớn quá) ta có :

$$Q_V = \Delta U_V = nC_V(T_2 - T_1) \qquad (II.44)$$

Trong quá trình đẳng tích, nhiệt do khí tỏa ra ngoài là lấy vào nội năng của khí.

b) *Quá trình đẳng áp* ($p = const$) : Đối với n mol khí :

Công : $-\delta A = pdV$, $-A_p = \int_1^2 pdV = p\int_1^2 dV =$

$$= p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

$$pV_1 = nRT_1 \; ; \; pV_2 = nRT_2$$

$$-A_p = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = nR\Delta T \qquad (II.45)$$

Nhiệt : $\delta Q_p = dH_p = nC_p dT$;

$$Q_p = \Delta H_p = n\int_{T1}^{T2} C_p dT \qquad (II.46)$$

Nếu C_p không phụ thuộc vào T (khí đơn nguyên tử hoặc khoảng nhiệt độ không lớn) :

$$Q_p = \Delta H_p = nC_p(T_2 - T_1) \qquad (II.47)$$

c) *Quá trình đẳng nhiệt* : Đối với n mol khí $p = nRT/V$

Công : $A_T = -\int_1^2 pdV = -\int_1^2 nRT\frac{dV}{V} =$

$$= -nRT\int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

ở T = const, thể tích của khí lí tưởng tỉ lệ nghịch với áp suất hoặc nồng độ mol – thể tích của khí, vậy :

$$A_T = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2} = -nRT\ln\frac{c_1}{c_2} \quad \text{(II.48)}$$

Nhiệt : ở T const, nội năng của khí lí tưởng không đổi : $\Delta U = Q + A_T = 0$ do đó :

$$Q = -A_T = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2} = -nRT\ln\frac{c_1}{c_2} \quad \text{(II.49)}$$

Chú ý : Khi A và R tính ra calo thì có thể biến đổi những biểu thức có chứa $R\ln x$ như sau :

$$R\ln x = 1{,}987 \cdot 2{,}303\lg x = 4{,}575\lg x$$

Thí dụ (II.48) viết là :

$$-A_T(\text{cal}) = 4{,}575nT\lg\frac{V_2}{V_1} \quad \text{(II.48a)}$$

d) *Quá trình đoạn nhiệt* : Theo nguyên lí I, $\Delta U = Q + A$. Đối với quá trình đoạn nhiệt, Q = 0, do đó $A_{đn} = +\Delta U$ (đn = đoạn nhiệt).

Vì khí không nhận nhiệt của bên ngoài nên công mà nó thực hiện trong sự giãn nở đoạn nhiệt phải lấy vào nội năng của nó, do đó nội năng giảm và khí lạnh đi, thí dụ từ T_1 đến T_2 ($< T_1$). Đối với n mol khí lí tưởng, theo (II.28) :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT$$

Nếu C_V của khí lí tưởng không phụ thuộc vào T (khí đơn nguyên tử hoặc khoảng nhiệt độ không lớn quá) thì :

$$A_{đn} = \Delta U = C_V \Delta T = -nC_V (T_1 - T_2) \quad \text{(II.50)}$$

Cũng có thể tính công giãn nở đoạn nhiệt (thuận nghịch) của khí lí tưởng dựa vào phương trình Poatxông.

5. Chu trình thuận nghịch Cacnô đối với khí lí tưởng

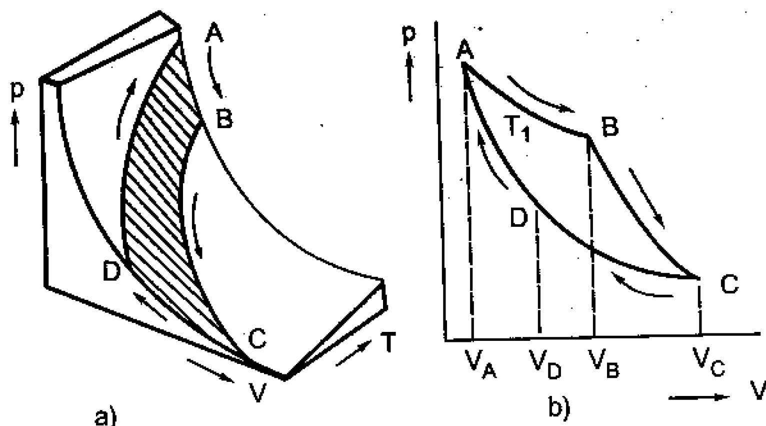
a) *Mở đầu* : Trong *động cơ nhiệt*, làm việc giữa 2 nguồn nhiệt, một lượng xác định của một chất hoặc hỗn hợp chất nào đó gọi là *vật sinh công* nhận được trong mỗi chu trình một lượng nhiệt Q_1 lấy của nguồn nóng (*vật cung nhiệt*) ở nhiệt độ T_1, chuyển một phần nào đó ra công A, phần nhiệt còn lại, Q_2, nhường cho nguồn lạnh (*vật thu nhiệt*) ở nhiệt độ T_2 ($< T_1$).

Theo nguyên lí I, sau mỗi chu trình Q = –A, ở đây $Q = Q_1 - Q_2$. Đối với động cơ nhiệt, người ta gọi *hiệu suất* hay *hệ số tác dụng* có ích η của chu trình là tỉ số giữa công A sản ra và lượng nhiệt Q_1 do vật sinh công hấp thụ từ nguồn nóng :

$$\eta = \frac{|A|}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \text{(II.51)}$$

Trong thực tế, sự chuyển nhiệt ra công đã được sử dụng từ giữa thế kỉ 18. Tuy nhiên, chỉ sang phần tư thứ nhất của thế kỉ 19, kĩ sư Pháp Xađi Cacnô (Sadi Carnot) mới xác định được hiệu suất lí thuyết của máy nhiệt trong tác phẩm "Suy nghĩ về sức phát động của lửa và về những phương tiện để phát triển nó" (1824). Trong tác phẩm đó, Cacnô xây dựng khái niệm chu trình nhiệt động cơ bản.

b) Chu trình Cacnô (hình II–3) dùng 1 mol khí lí tưởng làm vật sinh công và gồm 4 quá trình thuận nghịch như sau :



Hình II–3. Chu trình thuận nghịch Cacnô

a) hình không gian trên tọa độ p, V, T.

b) hình chiếu trên tọa độ của mặt phẳng p, V.

1. *Giãn đẳng nhiệt AB* : Ta đi từ điểm A. Lúc đó khí tiếp xúc với nguồn nóng ở nhiệt độ T_1. Cho nó giãn đẳng nhiệt từ thể tích V_A đến V_B. Vì nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên trong quá trình này, nội năng của khí không đổi, nghĩa là khí thực hiện công giãn nở A_1 hoàn toàn lấy vào nhiệt lượng Q_1 mà nguồn nóng đã cung cho nó :

$$\Delta U = Q_1 + A_1 = 0 \; ; \; Q_1 = - A_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

2. *Giãn đoạn nhiệt BC* : Cô lập không cho khí tiếp xúc với nguồn nhiệt cũng như với mọi vật khác. Cho khí giãn đoạn nhiệt thuận nghịch từ V_B đến V_C. Nhiệt độ khí hạ từ T_1 xuống T_2. Khí thực hiện công giãn đoạn nhiệt A' là lấy vào nội năng của nó.

$$\Delta U' = Q' + A' \; ; \; Q' = 0 \rightarrow A' = \Delta U' = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

3. *Nén đẳng nhiệt CD* : Cho khí tiếp xúc với nguồn lạnh ở nhiệt độ T_2 và nén khí đẳng nhiệt từ V_C đến V_D. Trong quá trình này

nội năng của khí không đổi. Gọi A_2 là công nén khí do bên ngoài thực hiện lên khí và Q_2 là nhiệt lượng mà nguồn lạnh nhận được từ khí trong quá trình này. Vì quá trình là đẳng nhiệt nên :

$$Q_2 = - A_2 = - R T_2 ln \frac{V_C}{V_D}$$

4. *Nén đoạn nhiệt DA* : Lại cô lập khí và nén khí đoạn nhiệt thuận nghịch từ V_D đến V_A, nhiệt độ khí tăng từ T_2 lên T_1. Khí trở về đúng trạng thái đầu T_2, p_A, V_A. Trong quá trình này, công nén khí đoạn nhiệt A" do bên ngoài thực hiện lên khí là :

$$A'' = \int_{T_2}^{T_1} C_v dT = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = -A'$$

c) *Xác định hiệu suất của chu trình thuận nghịch Cacnô với khí lí tưởng là vật sinh công* : Khi trở về trạng thái đầu, khí đã hoàn thành một chu trình khép kín trong đó khí đã nhận một nhiệt lượng tổng quát bằng $Q_1 - Q_2$ và đồng thời đã thực hiện một công tổng quát A tính như sau. Khí đã thực hiện những công giãn nở $-A_1 + A'$ chống bên ngoài và đã nhận từ bên ngoài những công nén $-A_2 + A''$. Vậy $A = -A_1 + A' - A_2 + A'' = - A_1 - A_2$ vì $A' = -A''$, do đó :

$$Q_1 - Q_2 = A = -A_1 - A_2 = RT_1 ln \frac{V_B}{V_A} - RT_2 ln \frac{V_C}{V_D} \qquad (a)$$

Có thể chứng minh rằng :

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \qquad (b)$$

Thực vậy, đối với quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch BC nếu dùng phương trình $TV^{\gamma-1}$ = const, trong đó $\gamma = C_p / C_V$, ta được :

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \qquad (c)$$

Đối với quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch AD cũng tương tự :

$$T_1V_A^{\gamma-1} = T_2V_D^{\gamma-1} \qquad \text{(d)}$$

Đem chia (c) với (d) sẽ được (b). Đưa (b) vào (a), được :

$$Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2)ln\frac{V_B}{V_A}$$

Chia vế trái đẳng thức này với Q_1 và chia vế phải với $RT_1ln\frac{V_B}{V_A}$ là đại lượng bằng với Q_1, ta được :

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2)ln\frac{V_B}{V_A}}{RT_1ln\frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Vế thứ nhất chính là hiệu suất η của chu trình. Vậy :

$$\boxed{\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}} \qquad \text{(II.52)}$$

Như vậy, *hiệu suất của chu trình thuận nghịch Cacnô với khí lí tưởng là vật sinh công chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của nguồn nóng và nguồn lạnh.*

Ghi chú. Nếu $T_1 = T_2$ thì $\eta = 0$ và $A = 0$, nghĩa là một máy nhiệt chỉ làm việc với một nguồn nhiệt ở nhiệt độ không đổi thì không thể nào sản ra được công.

Luận điểm này là một trong những dạng phát biểu của nguyên lí II (xem chương IV) và như vậy nguyên lí này dường như là suy ra trực tiếp từ nguyên lí I, nói cách khác, nguyên lí II không còn là một nguyên lí độc lập.

Thực ra không phải như vậy bởi vì luận điểm trên mới chỉ được chứng minh trong trường hợp riêng của khí lí tưởng làm vật sinh công. Muốn suy rộng nó ra cho trường hợp chung của mọi chất bất kì thì một mình nguyên lí I không đủ, mà cần phải có những luận điểm độc lập của nguyên lí II.

CHƯƠNG III

NHIỆT HÓA HỌC. ÁP DỤNG NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT VÀO QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

§1. MỞ ĐẦU

1. Một số định nghĩa và quy ước

Đối với cùng một phản ứng ở T = const giữa hiệu ứng nhiệt của phản ứng (tiến hành không thuận nghịch nhiệt động) và nhiệt của phản ứng (tiến hành thuận nghịch nhiệt động) có những hệ thức (II.16) và (II.19) :

$$\Delta U_v = (Q_v)_{ktn} = (Q_v)_{tn} + (A'_v)_{max}$$

$$\Delta H_p = (Q_p)_{ktn} = (Q_p)_{tn} + (A'_p)_{max}$$

Trong những hệ thức này, nhiệt và công được tính theo quy ước về dấu trong nhiệt động lực học : nhiệt tính là dương khi hệ nhận nhiệt, công tính là dương khi hệ nhận công từ bên ngoài.

Trong nhiệt hóa học, quy ước về dấu để tính công vẫn như trên, nhưng đối với nhiệt thì có khác. Theo tập quán, trong nhiệt hóa học, nhiệt do hệ tỏa ra ngoài (*phản ứng tỏa nhiệt*) tính là dương, còn nhiệt do hệ hấp thụ từ ngoài (*phản ứng thu nhiệt*) tính là âm.

Khi dùng hệ thống dấu nhiệt hóa học, ta quy ước ghi nhiệt lượng bằng $\overline{Q}$ (có gạch ngang trên chữ Q) để khỏi nhầm với quy ước về

dấu trong nhiệt động lực học. Như vậy $\overline{Q} = -Q$ và những hệ thức trên trở thành :

$$-\Delta U_V = (\overline{Q}_V)_{ktn} = (\overline{Q}_V)_{tn} - (A'_V)_{max} \qquad \text{(III.1)}$$

$$-\Delta H_p = (\overline{Q}_p)_{ktn} = (\overline{Q}_p)_{tn} - (A'_p)_{max} \qquad \text{(III.2)}$$

Từ đó có thể đưa ra định nghĩa : *Với hệ thống dấu nhiệt hóa học, hiệu ứng nhiệt đẳng tích hay đẳng áp của phản ứng hóa học là đại lượng có số trị bằng nhiệt của phản ứng trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động trừ đi công có ích cực đại mà phản ứng có khả năng thực hiện trong điều kiện thuận nghịch đó* (tức là trong điều kiện không thuận nghịch nhiệt động thì công có ích đó của phản ứng không được sản ra cho bên ngoài, chỉ chuyển đơn thuần thành nhiệt và được nhập nốt vào lượng nhiệt $(\overline{Q})_{tn}$ vốn có của phản ứng, tất cả họp thành hiệu ứng nhiệt của phản ứng).

Trong chương này, để đơn giản, ta sẽ ghi hiệu ứng nhiệt đẳng tích và đẳng áp của phản ứng bằng $\overline{Q_V}$ và $\overline{Q_p}$ (bỏ bớt chữ ktn ở chân).

2. Điều kiện chuẩn

Để sự đối chiếu được thống nhất, người ta cho những dữ kiện nhiệt hóa học, biến thiên entanpi ΔH, cũng như nhiều đại lượng nhiệt động khác của các chất trong những điều kiện sau, được chấp nhận làm *điều kiện chuẩn*.

a) *Áp suất* : p = 1 bar = 10^5 Pa = 0,986923 atm = 750,062 torr

b) *Nhiệt độ* : t = 25°C ứng chính xác với T = 298,15K nhưng thường chỉ ghi tròn là 298.

c) *Trạng thái chuẩn của chất* : các chất được lấy riêng rẽ từng chất, tức là từng *cá nhân hóa học* ở dạng nguyên chất ở 1 bar tại nhiệt độ T ở trạng thái tập hợp bền nhất hoặc thông thường nhất của chất đó trong điều kiện đã cho.

Đối với trạng thái chuẩn của các chất, chỉ quy định chất lấy ở áp suất chuẩn 1 bar, không bắt buộc T phải bằng nhiệt độ chuẩn 298,15K (25^oC), tức là ở các nhiệt độ T ≠ 298,15K vẫn có trạng thái chuẩn khi p = 1 bar. Nếu T = 298,15K, ta có trạng thái chuẩn của chất ở nhiệt độ chuẩn.

Đối với *chất lỏng* và *chất rắn*, trạng thái chuẩn nói chung là trạng thái thực của chất đó ở dạng nguyên chất, bền nhất hoặc thường gặp nhất ở p = 1 bar và ở T đã cho. Thí dụ ở p = 1 bar và T = 298,15K đối với cacbon thì dạng tinh thể bền là graphit (than chì) chứ không phải là kim cương, đối với lưu huỳnh, dạng bền là tinh thể S rombic chứ không phải là S đơn tà.

Đối với *chất khí*, trạng thái chuẩn ở mỗi nhiệt độ T là trạng thái *giả định* của khí nguyên chất, bền nhất hoặc thường gặp nhất (thí dụ oxi O_2 chứ không phải ozon O_3) ở p = 1 bar mà ở đó khí xử sự như khí lí tưởng. Như vậy trạng thái chuẩn của khí chỉ là một *trạng thái quy ước, giả định, không có thực* vì khí thực chỉ tiến tới trạng thái khí lí tưởng ở p → 0. Tuy nhiên ở p = 1 bar, trạng thái thực của khí không khác mấy so với trạng thái chuẩn.

d) *Các kí hiệu.* Đối với hiệu ứng nhiệt đẳng áp chuẩn, người ta dùng kí hiệu $\overline{Q}^o_{p,298}$ hoặc ΔH^o_{298}, chỉ số "o" ở cao có nghĩa là chất được lấy ở trạng thái chuẩn ở áp suất chuẩn p = 1 bar, chỉ số 298 ở chân biểu thị nhiệt độ tuyệt đối.

Cách kí hiệu đó cũng dùng cho $\overline{Q}_v$, ΔU và những đại lượng nhiệt động khác. Đối với trạng thái tập hợp của chất, người ta ghi trong ngoặc đơn sau kí hiệu hoặc công thức của chất đó những chữ viết tắt *r* (rắn), *t.t* (tinh thể), *l* (lỏng), *k* (khí hay hơi).

Ghi chú : 1. Về hoạt độ và hệ số hoạt độ, xem thêm cách chọn trạng thái chuẩn ở chương X, §2, tập II.

2. Chỉ số "o" ở cao cũng thường được dùng để chỉ trạng thái của chất nguyên chất. Khi không chọn trạng thái của chất nguyên chất làm trạng thái chuẩn thì nên dùng một kí hiệu khác như "c" để chỉ trạng thái chuẩn (c = chuẩn). Thí dụ f^c là hoạt áp chuẩn ; $f^c = f^o$ nếu trạng thái của chất nguyên chất được chọn làm trạng thái chuẩn (xem thêm ch. X).

3. Ở p = 1 bar và t = 25^o C, nhiều chất, thí dụ nước, bền ở trạng thái lỏng. Tuy nhiên, vì những yêu cầu thực tế, người ta thường cũng cho nhiều đại lượng nhiệt động của chúng ở trạng thái khí (hơi nước). Vì những chất đó không nằm ở cân bằng bền ở trạng thái khí tại p = 1 bar và t = 25^o C cho nên trạng thái chuẩn chọn ứng với những điều kiện này chỉ là một trạng thái giả định.

3. Phương trình nhiệt hóa học

Đó là một phương trình hóa học biểu diễn phản ứng, có ghi thêm hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở vế phải.

Hiệu ứng nhiệt ghi trong phương trình nhiệt hóa học bao giờ cũng ứng với giả thiết phản ứng xảy ra đơn trị (nghĩa là không có phản ứng phụ nào khác kèm theo) *và hoàn toàn cho đến hết* (không cần phải kể tới khả năng có cân bằng hóa học đối với những phản ứng thuận nghịch hóa học).

Thí dụ, phản ứng :

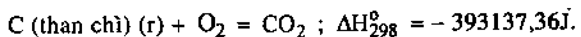

$$C + O_2 = CO_2 \qquad Q^o_{p,298} = -393137,36J$$

có nghĩa là sự đốt cháy hoàn toàn 1 mol cacbon (than chì) thành CO_2 tỏa ra 393137,36J ở 25^o C. Trong phản ứng không ghi rõ là cacbon nào, nhưng ta hiểu là cacbon than chì (graphit) vì than chì là dạng bền của cacbon trong điều kiện thường. Do đó để được đầy đủ và rõ ràng, phản ứng trên phải viết là :


$$C\ (\text{than chì})\ (r) + C_2 = CO_2\ ;\ Q^o_{p,298} = -393137,36J.$$

Đối với cacbon phải ghi rõ trạng thái tập hợp, còn đối với O_2 và CO_2 không cần phải ghi vì trong điều kiện thường ta biết chúng ở thể khí.

Hiện nay, khuynh hướng chung là dùng kí hiệu ΔH thay cho $\overline{Q}_p$. Vì $\Delta H = -\overline{Q}_p$ nên đối với phản ứng trên, ta viết :


$$C\ (\text{than chì})\ (r) + O_2 = CO_2\ ;\ \Delta H^o_{298} = -393137,36J.$$

Dấu âm của ΔH có nghĩa là phản ứng từ trái sang phải là tỏa nhiệt (khi dùng ΔH hoặc ΔU thì dùng quy ước về dấu của nhiệt động lực học).

Một kí hiệu khác thường dùng là aq (từ chữ La Tinh aqua = nước). Nó chỉ một lượng nước nào đó hoặc một lượng nước đủ lớn để hình thành nên dung dịch loãng

đối với *1 mol chất tan*, loãng tới mức sự thêm những lượng nước mới (pha loãng hơn) không còn gây ra hiệu ứng nhiệt nào đáng kể. Thí dụ :



$$HCl\ (k) + aq = HCl(aq)\ ;\ \Delta H^o_{298} = -72,356kJ$$

4. Quan hệ giữa Q_v và Q_p

Khi đã biết Q_p của một phản ứng ở một nhiệt độ T, có thể suy ra Q_v của nó cũng ở nhiệt độ T ấy nhờ một hệ thức thiết lập như sau :

$$Q_v = \Delta U_v\ ;\ Q_p = \Delta H_p = \Delta U_p + p\Delta V$$

do đó : $Q_p - Q_v = \Delta U_p - \Delta U_v + p\Delta V$ (a)

1. Đối với những phản ứng trong đó chỉ có *chất lỏng* hoặc *chất rắn* ở T = const và ở p không lớn thì $\Delta U_p \approx \Delta U_v$ và biến thiên thể tích ΔV của những chất đó cũng không đáng kể. Có nghĩa là đối với những phản ứng như thế thì từ hệ thức (a) có thể chấp nhận :

$$Q_v = Q_p$$

2. Đối với những phản ứng trong đó có những *chất khí* tham gia, những khí này được coi là khí lí tưởng ở p = 1 bar (trạng thái chuẩn của khí) thì ở T = const, $\Delta U_p = \Delta U_v$, do đó hệ thức (a) trở thành :

$$Q_p - Q_v = p\Delta V \qquad (b)$$

Đối với phản ứng giữa các khí ở p và T = const, biến thiên thể tích ΔV là do có sự thay đổi số mol khí trong quá trình phản ứng. Gọi ν_1 là số mol khí ở vế đầu phản ứng và ν_2 là số mol khí ở vế cuối, ta có :

$$p\Delta V = \Delta\nu RT$$

$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ là biến thiên số mol khí trong phản ứng. Hệ thức (b) trở thành :

$$Q_p = Q_v + \Delta\nu RT \qquad (III.3)$$

Vì R > 0 cho nên

a) $Q_v = Q_p$ nếu $\Delta vRT = 0$, điều kiện này sẽ thỏa mãn : nếu T = 0K. Ở nhiệt độ này, nếu giả thiết phản ứng vẫn xảy ra thì $Q_v = Q_p$, tức là $\Delta U_o = \Delta H_o$ (thực ra có những khó khăn trong việc áp dụng phương trình ở gần 0K vì ở đó khí bị suy biến).

– Nếu $\Delta v = 0$, tức là khi phản ứng diễn ra không có sự thay đổi số mol khí. Thí dụ :

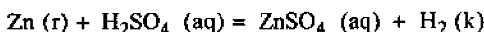


$$C(tc) + O_2(k) = CO_2\ (k) \rightarrow \Delta H^o_{298} = -393137{,}36\ J$$

Ở vế trái có 1 mol khí, ở vế phải cũng có 1 mol khí. Vậy :

$$Q_v = Q_p = -393137{,}36\ J \qquad \text{ở } 25^o C$$

b) $Q_p > Q_v$ nếu $\Delta v > 0$, nghĩa là nếu $v_2 > v_1$. Thí dụ :



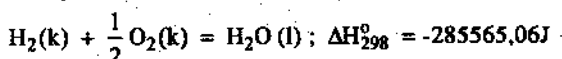
$$Zn\ (r) + H_2SO_4\ (aq) = ZnSO_4\ (aq) + H_2\ (k)$$

$$Q_p,\ 20^o C = -142956J$$

ở đây $v_1 = 0$, $v_2 = 1$, $\Delta v = v_2 - v_1 = 1$ và

$$Q_{v_{293}} = -142956 - 2436 = -145392J$$

c) $Q_p < Q_v$ nếu $\Delta v < 0$, tức là nếu $v_2 < v_1$. Thí dụ :



$$H_2(k) + \frac{1}{2}O_2(k) = H_2O\ (l)\ ;\ \Delta H^o_{298} = -285565{,}06J$$

$$v_1 = 1{,}5,\ v_2 = 0,\ \Delta v = v_2 - v_1 = -1{,}5$$

$$Q_{v_{298}} = -285565{,}06 + 1{,}5\ .\ 8{,}314\ .\ 298 = -281848{,}702\ J$$

§2. ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA NHIỆT HÓA HỌC : ĐỊNH LUẬT HETXƠ (1840)

1. Nội dung định luật Hetxơ

Năm 1840, viện sĩ Nga Hecman Ivanôvich Hetxơ (H.I.Hess) (1802 – 1850), giáo sư Học viện Hầm mỏ và Học viện Bách khoa

Pêtecbua (ngày nay là Lêningrat) đã công bố định luật do ông khám phá ra bằng thực nghiệm ; định luật này ngày nay mang tên ông và là định luật cơ bản của nhiệt hóa học.

Định luật Hetxơ có thể phát biểu :

Hiệu ứng nhiệt (Q_v hoặc Q_p) của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào trạng thái của những chất đầu và cuối, hoàn toàn không phụ thuộc vào những cách khác nhau thực hiện phản ứng.

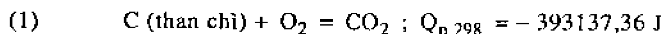
Định luật Hetxơ thường cũng gọi là *định luật về sự không đổi của tổng các nhiệt phản ứng* (danh từ nhiệt phản ứng ở đây được hiểu là hiệu ứng nhiệt của phản ứng).

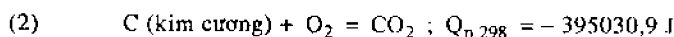
Về mặt lịch sử, định luật Hetxơ được tìm ra trước khi có phương trình của nguyên lí I (Hetxơ tìm ra định luật năm 1836, đến năm 1840 mới công bố, vài năm sau nữa mới có biểu thức của nguyên lí I). Tuy nhiên ngày nay, về mặt hệ thống hóa thì có thể xem định luật Hetxơ như là một hệ quả trực tiếp của nguyên lí I. Thực vậy, $Q_v = \Delta U_v$; $Q_p = \Delta H_p$, vì U và H là những hàm trạng thái nên những biến thiên của chúng và do đó, Q_v và Q_p chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian.

2. Nguyên tắc ứng dụng định luật Hetxơ

a) *Điều kiện ứng dụng* : Khi vận dụng định luật Hetxơ, phải bảo đảm giữ đúng những điều kiện làm cơ sở cho định luật, tức là *các trạng thái đầu phải thực sự giống nhau, các trạng thái cuối cũng phải thực sự giống nhau.* Sự giống nhau này không những chỉ về mặt bản chất và thành phần của các chất mà cả về điều kiện tồn tại (nhiệt độ, áp suất) v.v... và trạng thái tập hợp (khí, lỏng, rắn) của chúng. Đối với tinh thể thì dạng tinh thể phải giống nhau.

Thí dụ : Giả thử muốn tính hiệu ứng nhiệt Q_p trong sự chuyển than chì thành kim cương $C_{tc} \rightarrow C_{kc}$ (không thực hiện được trong những điều kiện của sự đo trực tiếp bằng nhiệt lượng kế) ta có thể dùng những số liệu thực nghiệm đã có về sự đốt cháy hai dạng cacbon đó :

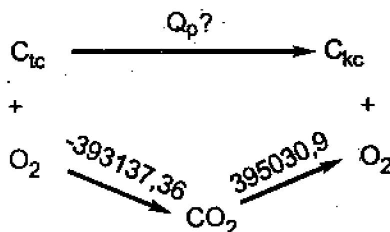

(1) C (than chì) + $O_2 = CO_2$; $Q_{p,298} = -393137,36$ J


(2) C (kim cương) + $O_2 = CO_2$; $Q_{p,298} = -395030,9$ J

Theo định luật Hetxơ, sự chuyển trực tiếp $C_{tc} \rightarrow C_{kc}$ hay qua trung gian hình thành CO_2 cũng cho cùng một hiệu ứng nhiệt như nhau ở nhiệt độ và áp suất đã cho (hình III –1). Vậy thì rõ ràng là từ sơ đồ (hình III –1), ta được hiệu ứng nhiệt phải tìm :

$$Q_p = -393137{,}36 + 395030{,}9$$

$= 1893{,}54$ J có được bằng cách lấy phản ứng (1) trừ đi phản ứng (2).



Hình III –1. Sơ đồ minh họa định luật Hetxơ

b) *Nguyên tắc chung về phương trình nhiệt hóa học* : Sự tổng quát hóa những thí dụ như trên dẫn tới nguyên tắc chung :

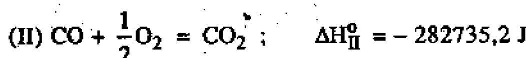
Đối với những phương trình nhiệt hóa học, ta có thể làm mọi phép tính đại số như đối với các phương trình đại số thường.

Phương pháp quan trọng này để tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng là suy ra một cách tự nhiên từ định luật Hetxơ. Khi làm tính với các phương trình nhiệt hóa học, điểm chủ yếu là phải biết chọn những hệ số như thế nào để cộng hay trừ các phương trình đó thì khử bỏ được tất cả những chất nào không có trong phương trình cần khảo sát.

Thí dụ : III – [illegible] Cho trong điều kiện chuẩn :

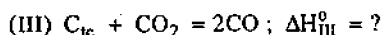


(I) $C_{tc} + O_2 = CO_2$; $\Delta H^o_I = -393137{,}36$ J



(II) $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$; $\Delta H^o_{II} = -282735{,}2$ J

Tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng :



(III) $C_{tc} + CO_2 = 2CO$; $\Delta H^o_{III} = ?$

Giải. Phản ứng (III) bằng phản ứng (I) trừ đi 2 lần phản ứng (II) :



(III) = (I) – 2(II)

Do đó $\Delta H^o_{III} = \Delta H^o_I - 2(\Delta H^o_{II}) = -393137{,}36 - 2(-282735{,}2) = 172333{,}04$ J

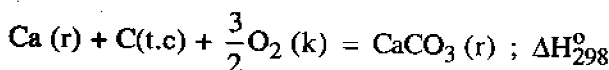
3. Quy tắc tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học từ sinh nhiệt và thiêu nhiệt

Định luật Hetxơ cho phép tính được hiệu ứng nhiệt của rất nhiều phản ứng bằng cách chỉ sử dụng một số ít dữ kiện về sinh nhiệt và thiêu nhiệt.

1. *Sinh nhiệt*

a) *Định nghĩa : Sinh nhiệt (hay nhiệt hình thành) của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng hình thành 1 mol hợp chất ấy từ những đơn chất ứng với những trạng thái bền nhất hay thường gặp nhất của những nguyên tố tự do của hợp chất trong những điều kiện đã cho về áp suất và nhiệt độ.*

Sinh nhiệt chuẩn là sinh nhiệt xác định trong điều kiện chuẩn. Thí dụ, sinh nhiệt chuẩn của $CaCO_3$ là hiệu ứng nhiệt ở 1 bar và 25^o C của phản ứng hình thành 1 mol $CaCO_3$ ở trạng thái chuẩn từ những đơn chất Ca, C và oxi lấy ở trạng thái chuẩn ở 1 bar và 25^o C, tức là từ canxi kim loại (rắn), từ cacbon ở dạng than chì (t.c) và từ oxi phân tử O_2 (k) :



$$Ca\,(r) + C(t.c) + \frac{3}{2}O_2\,(k) = CaCO_3\,(r)\ ;\ \Delta H^o_{298}$$

Mặc dù những phản ứng như thế phần lớn chỉ là những phản ứng giả định, không thực hiện được trong thực tế nhưng hiệu ứng nhiệt của chúng vẫn có thể tính được từ những dữ kiện lấy của những phản ứng khác dựa vào định luật Hetxơ.

Ghi chú : Theo định nghĩa, trong điều kiện chuẩn, chỉ hợp chất mới có sinh nhiệt (nhiệt hình thành) từ đơn chất. Còn *đơn chất không có sinh nhiệt ; về nguyên tắc, sinh nhiệt chuẩn của đơn chất bằng không.*

Tuy nhiên, đối với những đơn chất có nhiều dạng thù hình khác nhau thì sự chuyển từ dạng này sang dạng kia luôn luôn có hiệu ứng nhiệt kèm theo. Khi đó có thể nói tới sinh nhiệt của đơn chất (dạng thù hình kém bền) hình thành từ dạng thù hình bền trong những điều kiện đã cho. Thí dụ sinh nhiệt chuẩn của cacbon kim cương là 1,893 kJ/mol. Nó ứng với quá trình (tưởng tượng) :



$$C\ (\text{than chì}) = C\ (\text{kim cương})\ ;\ \Delta H^o_{298} = 1{,}893\ kJ$$

Sinh nhiệt của S (đơn tà) từ S (rombic) là 0,296 kJ/mol :

$$S(rombic) = S(đơn\ tà)\ ;\ \Delta H^o_{298} = 0{,}296\ kJ$$

Sinh nhiệt chuẩn của Ozon O_3 bằng 142,12 kJ/mol, ứng với sự hình thành ozon từ oxi phân tử O_2 :

$$3\,O_2 = 2\,O_3 \quad ; \quad \Delta H^o_{298} = 142{,}12\ kJ$$

Thuật ngữ sinh nhiệt lại cũng được dùng theo nghĩa rộng để chỉ hiệu ứng nhiệt của quá trình chuyển một đơn chất từ trạng thái chuẩn sang một trạng thái khác, thí dụ :

$$2\,S(rombic)\,(r) = S_2\,(khí) \quad ; \quad 129{,}66\ kJ$$

b) *Quy tắc về sinh nhiệt* : Có thể tính được hiệu ứng nhiệt của bất kì phản ứng nào nếu biết sinh nhiệt của tất cả các hợp chất có mặt trong phản ứng. Dĩ nhiên, tất cả các hiệu ứng nhiệt này đều phải lấy trong những điều kiện như nhau (về áp suất, nhiệt độ và trạng thái tập hợp của các chất). Dưới đây, ta giả thiết tính trong điều kiện chuẩn.

Giả thử sinh nhiệt của những hợp chất AB, CD và ABC là hiệu ứng nhiệt (đẳng áp) của những phản ứng :

$$A + B = AB\ ;\ \Delta H_I \qquad (I)$$

$$C + D = CD\ ;\ \Delta H_{II} \qquad (II)$$

$$A + B + C = ABC\ ;\ \Delta H_{III} \qquad (III)$$

Lấy (III) trừ đi [(I) + (II)] sẽ được phản ứng :

$$AB + CD = ABC + D\ ;\ \Delta H_{III} - (\Delta H_I + \Delta H_{II}) \qquad (IV)$$

Gọi $\Delta H_{pứ}$ là hiệu ứng nhiệt (đẳng áp) của phản ứng (IV), ta được :

$$\Delta H_{pứ} = \Delta H_{III} - (\Delta H_I + \Delta H_{II}) \qquad (pứ = phản\ ứng)$$

Sự tổng quát hóa những thí dụ như trên dẫn tới *quy tắc về sinh nhiệt* :

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bằng tổng sinh nhiệt của các hợp chất cuối trừ tổng sinh nhiệt của các hợp chất đầu.

Chú ý rằng trong quy tắc chỉ nói đến sinh nhiệt của hợp chất bởi vì đơn chất (dạng bền) không có sinh nhiệt (sinh nhiệt của chúng bằng không). Do đó nếu trong phản ứng có mặt những đơn chất [như D trong phản ứng (IV)] thì không phải kể tới sinh nhiệt của chúng.

Nếu gọi $\Sigma(Q_{ht})$ cuối và $\Sigma(Q_{ht})$ đầu là tổng sinh nhiệt hoặc nhiệt hình thành (ht = hình thành) của các hợp chất cuối và đầu của phản ứng (dĩ nhiên các sinh nhiệt ấy phải lấy với hệ số bằng những hệ số tỉ lượng của các hợp chất ấy trong phương trình phản ứng), quy tắc trên có thể công thức hóa như sau :

$$\boxed{Q_{pứ} = \Sigma(Q_{ht})_{cuối} - \Sigma(Q_{ht})_{đầu}} \qquad (III.4)$$

hoặc, nếu thay Q = ΔH sẽ được :

$$\boxed{\Delta H_{pứ} = \Sigma(\Delta H_{ht})_{cuối} - \Sigma(\Delta H_{ht})_{đầu}} \qquad (III.5)$$

ΔH_{ht} = biến thiên entanpi hình thành hợp chất.

2. *Thiêu nhiệt*

a) ***Định nghĩa. Thiêu nhiệt (hay nhiệt đốt cháy) là hiệu ứng nhiệt của phản ứng oxi hóa 1 mol chất (có thể là đơn chất hay hợp chất) bằng oxi phân tử cho đến khi được những oxit cao của các nguyên tố tương ứng.***

Đối với hợp chất hữu cơ, thiêu nhiệt là hiệu ứng nhiệt của sự đốt cháy hoàn toàn 1 mol hợp chất cho tới thành khí CO_2, hơi nước (hoặc nước lỏng) và những sản phẩm tương ứng khác.

b) *Quy tắc về thiêu nhiệt.* Biết thiêu nhiệt của tất cả các chất (đơn chất và hợp chất) có mặt trong một phản ứng, ta có thể tính được hiệu ứng nhiệt của chính phản ứng.

Thực vậy, có thể tưởng tượng chia một phản ứng hữu cơ làm 2 giai đoạn :

1. Đốt cháy bằng oxi tất cả các chất có mặt ở vế đầu phản ứng. Hiệu ứng nhiệt trong quá trình này là $\Sigma(Q_{đc})$ đầu, tức là tổng thiêu nhiệt của tất cả các chất đầu (đc = đốt cháy) ;

2. Sau đó giả thiết chuyển các sản phẩm của sự đốt cháy nói trên thành những chất có mặt ở vế cuối phản ứng. Hiệu ứng nhiệt của quá trình này phải là $-\Sigma(Q_{đc})$ cuối.

Theo định luật Hetxơ, hiệu ứng nhiệt $Q_{pứ}$ của phản ứng khảo sát phải là :

$$Q_{pứ} = \Sigma(Q_{đc})\text{ đầu} - \Sigma(Q_{đc})\text{ cuối} \qquad \text{(III.6)}$$

hoặc nếu dùng $\Delta H = Q_p$

$$\Delta H_{pứ} = \Sigma(\Delta H_{đc})\text{ đầu} - \Sigma(\Delta H_{đc})\text{ cuối} \qquad \text{(III.7)}$$

$Q_{đc}$ = thiêu nhiệt (hay nhiệt đốt cháy) ;

$\Delta H_{đc}$ = biến thiên entanpi đốt cháy của một chất (đơn chất hay hợp chất).

Quy tắc về thiêu nhiệt phát biểu như sau :

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học bằng tổng thiêu nhiệt của tất cả các chất đầu trừ tổng thiêu nhiệt của tất cả các chất cuối (các thiêu nhiệt đó đều lấy với những hệ số bằng những hệ số tỉ lượng của các chất tương ứng trong phương trình phản ứng).

Ghi chú : C và H_2 đều có thiêu nhiệt vì chúng có thể đốt cháy thành CO_2 và H_2O. Nhưng dĩ nhiên CO_2 và H_2O thì không có thiêu nhiệt bởi vì chúng đã là những sản phẩm cuối cùng của sự đốt cháy. Do đó khi tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng nào đó qua thiêu nhiệt và nếu trong phản ứng đó có mặt CO_2 hoặc H_2O thì không phải kể tới thiêu nhiệt của những chất này (vì bằng không).

§3. SINH NHIỆT NGUYÊN TỬ. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT HÓA HỌC

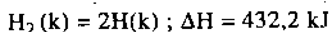
1. Quan hệ giữa sinh nhiệt nguyên tử và năng lượng liên kết hóa học

Sinh nhiệt khảo sát ở trên là sinh nhiệt của hợp chất hình thành từ các *đơn chất*. Còn *sinh nhiệt nguyên tử* của một hợp chất là năng lượng giải phóng ra trong quá trình giả định các nguyên tố ở dạng *khí đơn nguyên tử* kết hợp vào nhau để hình thành ra hợp chất.

Trong sự hình thành một hợp chất từ đơn chất thì có thể có sự tỏa nhiệt (hợp chất tương ứng gọi là *hợp chất tỏa nhiệt*, trường hợp chất này rất phổ biến) hoặc có sự hấp thụ nhiệt (*hợp chất thu nhiệt*, trường hợp này hiếm, thí dụ NO, etilen, axetilen, benzen v.v.). Trong sự hình thành phân tử từ nguyên tử thì *bao giờ cũng giải phóng ra năng lượng* (tỏa nhiệt).

Sinh nhiệt nguyên tử có liên quan với năng lượng liên kết hóa học. Sự so sánh sinh nhiệt thường (từ đơn chất), thiêu nhiệt hoặc nhiệt phân li của nhiều *hợp chất cộng hóa trị* khác nhau, đặc biệt của những hợp chất hữu cơ cho phép nhận thấy rằng có thể gán cho mỗi liên kết cộng hóa trị một năng lượng trung bình xác định nào đó, gọi là *năng lượng liên kết*, gần như không đổi ở các hợp chất khác nhau. Tổng những năng lượng liên kết đó xấp xỉ bằng năng lượng hình thành phân tử của hợp chất từ những nguyên tử tự do ở thể khí, tức là bằng sinh nhiệt nguyên tử của hợp chất. Đó chính là mối liên hệ giữa sinh nhiệt nguyên tử và năng lượng của liên kết hóa học ở những *hợp chất cộng hóa trị*. (Đối với hợp chất ion, người ta chưa thiết lập được ở dạng tổng quát những quan hệ đơn giản giữa năng lượng của những liên kết ion ở các hợp chất ion khác nhau).

Để xác định năng lượng của liên kết hóa học dựa vào nhiệt hóa học thì phải biết sinh nhiệt nguyên tử của hợp chất. Sinh nhiệt nguyên tử không thể đo trực tiếp nhưng có thể tính dựa vào định luật Hetxơ. Muốn vậy, phải biết sinh nhiệt thường của hợp chất (sinh nhiệt từ đơn chất) và phải biết cả năng lượng cần cho việc chuyển các đơn chất thành nguyên tử tự do ở thể khí (khí đơn nguyên tử), thí dụ :



$$H_2(k) = 2H(k) \; ; \; \Delta H = 432{,}2 \text{ kJ}$$

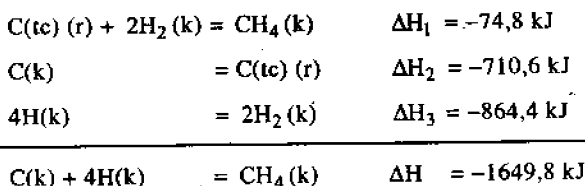
Dấu dương có nghĩa là phải cung 432,2 kJ cho 1 mol H_2 để nó phân li thành nguyên tử H ; đó là *năng lượng phân li* của H_2.

Đối với những *đơn chất ở thể rắn*, năng lượng cần cho việc chuyển chúng thành khí đơn nguyên tử biểu thị bằng *nhiệt thăng hoa*.

Việc xác định nhiệt thăng hoa rất khó, những kết quả thu được không phù hợp tốt với nhau. Những giá trị tìm thấy cho nhiệt thăng hoa của cacbon (than chì) nằm trong khoảng 459,8 – 731,5 kJ/mol.

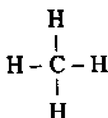
2. Cách tính sinh nhiệt nguyên tử và năng lượng liên kết hóa học

a) Để tính sinh nhiệt nguyên tử của *metan* CH_4, ta sử dụng những dữ kiện sau và chấp nhận nhiệt thăng hoa của cacbon (than chì) bằng 710,6 kJ/mol :



$$C(tc)\,(r) + 2H_2\,(k) = CH_4\,(k) \qquad \Delta H_1 = -74{,}8\ kJ$$
$$C(k) = C(tc)\,(r) \qquad \Delta H_2 = -710{,}6\ kJ$$
$$4H(k) = 2H_2\,(k) \qquad \Delta H_3 = -864{,}4\ kJ$$
$$C(k) + 4H(k) = CH_4\,(k) \qquad \Delta H = -1649{,}8\ kJ$$

Như vậy sinh nhiệt thường của metan CH_4 (từ đơn chất) là –74,8 kJ/mol nhưng sinh nhiệt nguyên tử của CH_4 (từ các nguyên tử tự do C và H) bằng –1649,8 kJ/mol. Đó là năng lượng giải phóng ra khi 1 nguyên tử C và 4 nguyên tử H kết hợp với nhau theo 4 liên kết C – H hoàn toàn giống hệt nhau để tạo nên phân tử CH_4 có công thức cấu tạo :

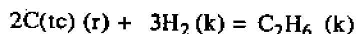
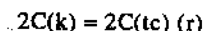
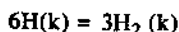


Vậy tính trung bình, sự hình thành mỗi liên kết C – H như là đã giải phóng ra :

$$\frac{1}{4}\cdot(-1649{,}8) = -412{,}45\ kJ/mol$$

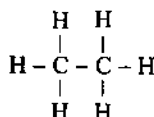
Đại lượng – 412,45 kJ/mol là năng lượng liên kết trung bình của liên kết C–H ở các ankan (đồng thời cũng là năng lượng trung bình cần để phá vỡ liên kết đó).

b) Cũng tương tự như trên, từ sinh nhiệt thường của *etan* C_2H_6 có thể suy ra sinh nhiệt nguyên tử của nó như sau :


$$
\begin{array}{lll}
2C(tc)\,(r) + 3H_2\,(k) = C_2H_6\,(k) & & \Delta H_1 = -84{,}4\ kJ \\
2C(k) = 2C(tc)\,(r) & & \Delta H_2 = -\ 1421{,}2\ kJ \\
6H(k) = 3H_2\,(k) & & \Delta H_3 = -\ 1296{,}6\ kJ \\
\hline
2C(k) + 6H(k) = C_2H_6\,(k) & & \Delta H = -\ 2802{,}2\ kJ
\end{array}
$$

Vậy sinh nhiệt nguyên tử của etan là –2802,2 kJ/mol. Etan có 6 liên kết C–H và 1 liên kết C–C :



Nếu cho rằng năng lượng của mỗi liên kết C–H vẫn giữ giá trị trung bình – 412,45 kJ/mol như ở metan thì 6 liên kết C–H ở etan ứng với 6(–412,45) = – 2474,7 kJ/mol. Vậy còn lại –2802,2 – (– 2474,7) = –327,5 kJ/mol là năng lượng liên kết trung bình của liên kết C–C.

c) Trên cơ sở chấp nhận năng lượng của những dạng liên kết đó có giá trị trung bình không đổi ở những hợp chất hữu cơ khác nhau (điều này chỉ là gần đúng), người ta tính dần năng lượng của những dạng liên kết khác. Một số kết quả được trình bày trên bảng III–1. Những bảng tương tự cho những kết quả khác nhau do đã chọn giá trị nào làm nhiệt thăng hoa của cacbon.

Năng lượng của liên kết C–H có những giá trị hơi khác nhau tùy theo nguyên tử cacbon trong liên kết có trạng thái hóa trị nào, là cacbon bậc nhất, bậc hai hay bậc ba và tùy thuộc cả vào bản chất của những gốc đính vào nó. Đối với liên kết C–C cũng vậy.

V. M. Tatepxki (1951) đã tính năng lượng ứng với mọi dạng có thể có của những liên kết C–C và C–H và thu được những kết quả tốt phù hợp với thực nghiệm.

Khi đó, nếu bằng thực nghiệm, đã suy ra được sinh nhiệt nguyên tử của một hợp chất mà cấu tạo phân tử chưa được biết thì có thể tìm thấy cấu tạo này bằng cách so sánh giá trị thực nghiệm của sinh nhiệt nguyên tử với giá trị tính toán trên cơ sở giả thiết phân tử của hợp chất có một cấu tạo nào đó.

Bảng III – 1

Năng lượng một số liên kết hóa học (kJ/mol)

Liên kết	Phân tử	Năng lượng liên kết	Liên kết	Phân tử	Năng lượng liên kết
C–H	Ankan	–412,5	C=C	Anken .	–587,3
C–H	Anken	–415,5	C≡C	Ankin	–822,2
C–H	Ankin,		C–O	Rượu, ete	–332,7
	HCN, $CHCl_3$	–402,5	C=O	RCHO	
C–H	Benzen	–420,9		RR'CO	–705,1
C–Cl	Ankyl clorua	– 317,7	C–N	Amin,	
C–Br	Ankyl bromua	–264,6		nitroankan	–275,5
C–I	Ankyl iođua	–197,3	C≡N	HCN, $(CN)_2$	–869,0
C–C	Ankan	–331,4	O–H	H_2O	–457,3
C–C	RCHO		O–H	Rượu (ancol)	–437,6
	RR'CO	–350,3	N–H	NH_3 , amin	–384,5
C–C	Vòng benzen	–486,5	N=O	Nitroankan	–434,3

§4. SỰ PHỤ THUỘC HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC VÀO NHIỆT ĐỘ. ĐỊNH LUẬT KIÊCHÔP

Những nhiệt hay hiệu ứng nhiệt nói trên luôn luôn ứng với những quá trình đẳng nhiệt (T = const). Ở những nhiệt độ khác nhau, chúng có những giá trị khác nhau. Đối với những phản ứng hóa học, sự phụ thuộc hiệu ứng nhiệt của phản ứng vào nhiệt độ được biểu thị bởi định luật Kiêchôp (Kirchhoff) (1858), là một hệ quả trực tiếp của nguyên lí thứ nhất.

1. Thiết lập định luật Kiêchôp

Giả thử có phản ứng ở T và p = const :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 + ...$$

$\nu_1, \nu_2, ..., \nu'_1, \nu'_2$ là những hệ số tỉ lượng ứng với các chất A_1, A_2 ..., B_1, B_2 ... Biến thiên entanpi của hệ do phản ứng gây ra là :

$$\Delta H = H_{cuối} - H_{đầu} = \sum_j \nu'_j H_{B_j} - \sum_i \nu_i H_{A_i}$$

$H_{cuối} = \sum\limits_j \nu'_j H_{B_j}$ là tổng entanpi của các sản phẩm (các chất cuối B_j) của phản ứng, còn $H_{đầu} = \sum\limits_i \nu_i H_{A_i}$ là tổng entanpi của các chất đầu A_i.

Ta đạo hàm phương trình trên theo T ở p = const :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum_j \nu'_j \left(\frac{\partial H}{\partial T} B_j\right)_p - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H}{\partial T} A_i\right)_p$$

Nhưng $(\partial H/\partial T)_p = C_p$. Vậy :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum_j \nu'_j C_p, B_j - \sum_i \nu_i C_p, A_i = \Delta C_p \qquad \text{(III.8)}$$

$$\Delta C_p = (\nu'_1 C_{p,B_1} + \nu'_2 C_{pl,B_2} + ...) - (\nu_1 C_{p,A_1} + \nu_2 C_{p,A_2} + ...) =$$

$$= \Sigma C_{p,cuối} - \Sigma C_{p,đầu}$$

ΔC_p là tổng C_p của các chất cuối trừ tổng C_p của các chất đầu (các C_p đó đều lấy với những hệ số bằng những hệ số tỉ lượng của các chất tương ứng trong phương trình phản ứng). Vậy ΔC_p là biến thiên nhiệt dung C_p tổng quát của hệ, do phản ứng gây ra ở T = const, p = const.

Nếu phản ứng diễn ra không ở p = const, nhưng ở V = const thì bằng cách sử dụng hàm nội năng U và nhiệt dung đẳng tích C_V của các chất và cũng lí luận như trên, sẽ được :

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \qquad \text{(III.9)}$$

$$\Delta C_V = \sum C_{V,\text{cuối}} - \sum C_{V,\text{đầu}} = \sum_j \nu'_j \, C_{V,B_j} - \sum_i \nu_i \, C_{p,A_i}$$

Đạo hàm của một đại lượng vật lí nào đó theo nhiệt độ thường gọi là hệ số nhiệt độ của đại lượng ấy. Những đạo hàm trên là hệ số nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học.

Các phương trình (III.8), (III.8a) và (III.9) đều gọi là *phương trình Kiêchôp*. Chúng là những biểu thức vi phân khác nhau của một định luật, *định luật Kiêchôp* (1858). Ở dạng chung, định luật này có thể phát biểu :

Hệ số nhiệt độ hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bằng biến thiên nhiệt dung của hệ do phản ứng gây ra.

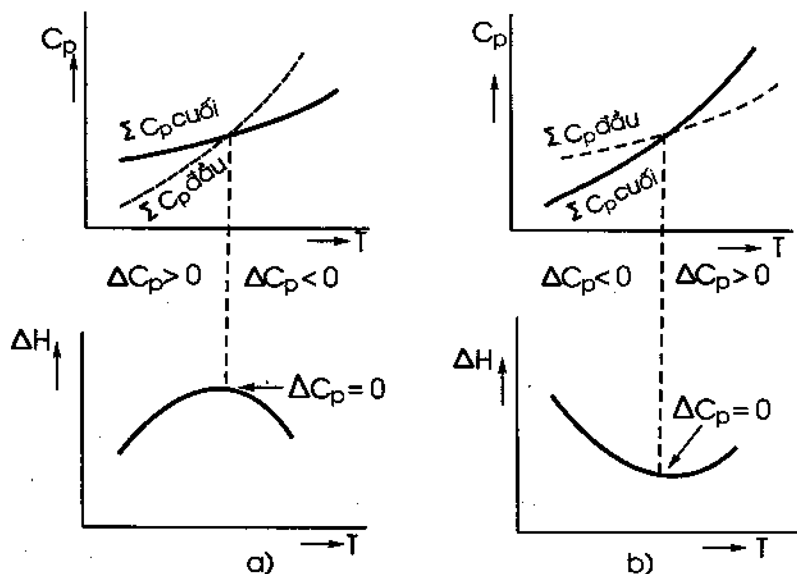
2. Dáng điệu biến thiên hiệu ứng nhiệt của phản ứng theo nhiệt độ

Giả thử xét hiệu ứng nhiệt ΔH của phản ứng hóa học. Theo phương trình Kiêchôp (III.8), dấu hệ số nhiệt độ của ΔH phụ thuộc vào dấu của ΔC_p. Do đó tính chất sự biến thiên của ΔH theo T là do tính chất sự biến thiên của ΔC_p theo T quyết định.

Nói chung, khi T tăng, C_p của tất cả các chất đều tăng ở mức độ nào đó, nhưng sự tăng này là khác nhau ở các chất khác nhau, do đó ΔC_p có thể nhận những giá trị khác nhau.

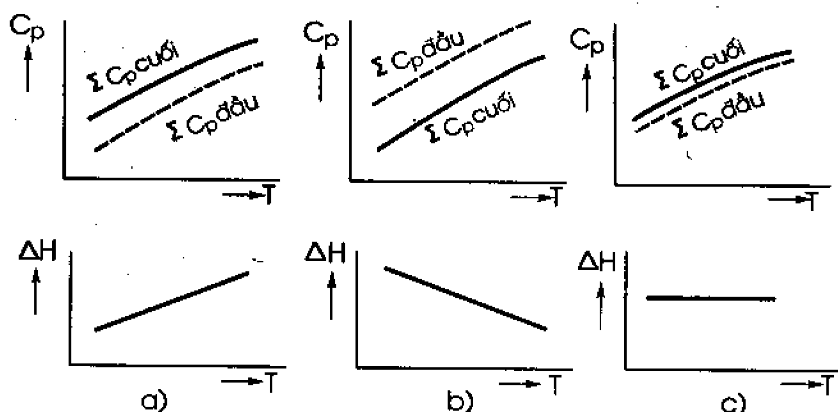
Nếu trong một khoảng nhiệt độ nào đó, ΔC_p luôn luôn > 0 thì ΔH sẽ tăng khi T tăng, nếu ΔC_p luôn luôn < 0 thì ΔH sẽ giảm khi T tăng. Nếu ΔC_p đổi dấu,

nghĩa là đang dương trở thành âm hay ngược lại thì nó phải triệt tiêu, $\Delta C_p = 0$, khi đó những đường biểu diễn $\sum C_p$ của những chất cuối và $\sum C_p$ của những chất đầu phải cắt nhau và tùy theo trường hợp, điểm cắt sẽ ứng với nhiệt độ mà tại đó hiệu ứng nhiệt ΔH của phản ứng đạt được giá trị cực đại (hình III – 2a) hay cực tiểu (hình III – 2b).



Hình III–2. Sự phụ thuộc của ΔC_p và ΔH
của phản ứng vào nhiệt độ :
a) Hệ trong đó $\sum C_p$ của các chất đầu tăng theo T nhanh hơn của các chất cuối ;
b) Hệ trong đó $\sum C_p$ của các chất cuối tăng theo T nhanh hơn của các chất đầu

Một trường hợp quan trọng và cá biệt hơn là trường hợp trong đó những đường cong $\sum C_{p,đầu}$ và $\sum C_{p,cuối}$ được phân bố hầu như cách đều nhau, nghĩa là trong khoảng nhiệt độ khảo sát, $\sum C_p$ của những chất đầu và cuối biến thiên giống nhau theo T. Khi đó ΔC_p = const và dΔH/dT cũng không đổi. Do đó ΔH là hàm bậc nhất của T, tức là nó phụ thuộc theo đường thẳng vào T. Độ dốc của đường thẳng được xác định bởi độ lớn của ΔC_p. Nếu $\Delta C_p > 0$ thì ΔH tăng (hình III–3a), nếu $\Delta C_p < 0$ thì ΔH giảm khi T tăng (hình III–3b).



Hình III–3. Sự phụ thuộc của ΔC_p và ΔH của phản ứng vào T :

a) Khi ΔC_p = const > 0 ; b) khi ΔC_p = const < 0 ;

c) khi ΔC_p = const = 0.

Trường hợp đơn giản hơn cả là khi ΔC_p không những đã không đổi trong khoảng nhiệt độ khảo sát mà còn có giá trị tuyệt đối rất bé, nghĩa là ΣC_p của những chất đầu và cuối thực tế là bằng nhau. Khi đó, có thể chấp nhận $\Delta C_p = 0$ và $d\Delta H/dT = 0$, do đó ΔH = const, tức là không phụ thuộc vào T (hình III –3c).

3. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau

a) *Cách tính thứ nhất* : Để tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau thì phải tích phân những phương trình Kiêchôp. Cách làm là hoàn toàn như nhau đối với ΔH cũng như đối với ΔU. Dưới đây ta sẽ chỉ tính điển hình đối với ΔH. Nếu tích phân (III.9) giữa hai nhiệt độ T_1 và T_2 sẽ được :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \qquad \text{(III.10)}$$

Đây là phương trình Kiêchôp dạng tích phân đối với ΔH. Sự phụ thuộc C_p và C_v của các chất vào T thường có thể biểu thị bằng những phương trình kinh nghiệm có dạng :

$$C = a + bT + cT^2 + ... \qquad (III.11)$$

$$C = a + bT + c'T^{-2} \qquad (III.12)$$

Trong một phản ứng, nhiệt dung của một số chất có thể biểu thị bằng (III.11), của một số chất khác bằng (III.12), do đó biến thiên nhiệt dung tổng quát của hệ sẽ có dạng :

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \qquad (III.13)$$

trong đó $\Delta a = (\nu'_1 a_{B_1} + \nu'_2 a_{B_2} + ...) - (\nu_1 a_{A_1} + \nu_2 a_{A_2} + ...)$; đối với Δb, Δc và $\Delta c'$ cũng vậy. Thay ΔC_p trong (III.10) bằng biểu thức (III.13) sẽ được :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT$$

Sau khi tích phân sẽ được :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \\ + \frac{1}{3}\Delta c(T_2^3 - T_1^3) - \Delta c'\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (III.14)$$

Phương trình này cho phép tính được ΔH của phản ứng ở nhiệt độ T_2 nếu đã biết ΔH ở nhiệt độ T_1 . Thường ta biết ΔT của phản ứng ở $T_1 = 298K$ (chính xác là 298,15K ≈ 298,2). Khi đó, đặt $T_2 = T$, (III.14) trở thành :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298,2) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298,2^2) + \\ + \frac{1}{3}\Delta c(T^3 - 298,2^3) - \Delta c'\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,2}\right) \qquad (III.15)$$

b) *Cách tính thứ hai.* (III.14) có thể viết, với $T_2 = T$:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} - \left(\Delta a T_1 + \frac{1}{2}\Delta b T_1^2 + \frac{1}{3}\Delta c\, T_1^3 - \frac{\Delta c'}{T_1} \right) + \Delta a T +$$

$$+ \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 - \frac{\Delta c'}{T}$$

hoặc :

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b\, T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \quad \text{(III.16)}$$

trong đó :

$$\Delta H_o = \Delta H_{T_1} - \left(\Delta a T_1 + \frac{1}{2}\Delta b T_1^2 + \frac{1}{3}\Delta c\, T_1^3 - \frac{\Delta c'}{T_1} \right) \quad \text{(III.17)}$$

(III.16) là phương trình biểu thị sự phụ thuộc ΔH của phản ứng vào dưới dạng hàm $\Delta H_T = f(T)$ trong đó ΔH_o là số hạng tự do. Từ đó, dựa vào (III.16) sẽ tìm được giá trị của ΔH_T ở bất kì nhiệt độ T nào khác, miễn là vẫn ở trong khoảng nhiệt độ được phép đối với việc sử dụng những phương trình kinh nghiệm $C_p = f(T)$.

Nếu biết giá trị ΔH_{298} của phản ứng ở T = 298,15K thì sẽ xác định ΔH_o theo phương trình :

$$\Delta H_o = \Delta H_{298} - \left(\Delta a \,.\, 298{,}2 + \frac{1}{2}\Delta b \,.\, 298{,}2^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{3}\Delta c \,.\, 298{,}2^3 - \frac{\Delta c'}{298{,}2} \right) \quad \text{(III.17a)}$$

Về hình thức, hằng số ΔH_o trong (III.16) dường như là hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở 0K, vì trong (III.15) nếu lấy T = 0K thì sẽ được biểu thức đối với ΔH_o trùng với (III.17a). Nhưng sự thật ΔH_o không phải là hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở 0K bởi vì những phương trình kinh nghiệm (III.11) và (III.12) biểu thị sự phụ thuộc $C_p = f(T)$ dùng để thiết lập (III.14) và (III.15) thường chỉ áp dụng

được từ khoảng nhiệt độ 0^oC (273,15K) trở lên, không dùng được ở nhiệt độ thấp, khi ở đó không có số liệu thực nghiệm chính xác, đặc biệt ở gần 0K.

Nếu sự phụ thuộc $C_p = f(T)$ đối với các chất trong phản ứng đều biểu thị tất cả bằng (III.11) hoặc tất cả bằng (III.12) thì hàm $\Delta H = f(T)$ sẽ khác (III.16) ở chỗ là không có số hạng $-\Delta c'/T$ hoặc không có số hạng $\frac{1}{3}\Delta cT^2$.

4. Áp dụng định luật Kiêchôp vào những quá trình chuyển pha

Định luật Kiêchôp có thể áp dụng gần đúng cho những quá trình chuyển pha của chất nguyên chất (như nóng chảy, hóa hơi v.v...).

Đối với quá trình *nóng chảy* :

$$\frac{dL_{nc}}{dT} = \Delta C_p = C_{p.l} - C_{p.r} \qquad \text{(III.18)}$$

L_{nc} là nhiệt mol nóng chảy của chất rắn nguyên chất, $C_{p,l}$ và $C_{p.r}$ là nhiệt dung mol của chất ở trạng thái lỏng (l) và rắn (r).

Đối với quá trình *hóa hơi* :

$$\frac{dL_h}{dT} = \Delta C_p = C_{p.k} - C_{p.l} \qquad \text{(III.19)}$$

L_h là nhiệt mol hóa hơi của chất lỏng nguyên chất, $C_{p,k}$ và $C_{p,l}$ là nhiệt dung mol của chất ở trạng thái khí (hơi) và lỏng (*l*).

Phương trình (III.18) và (III.19) không được thật chính xác bởi vì trong quá trình chuyển pha của chất nguyên chất khi nhiệt độ thay đổi, thì áp suất cũng thay đổi, do đó ở những nhiệt độ khác nhau, sự nóng chảy hoặc sự hóa hơi trên còn xảy ra ở áp suất như nhau. Những phương trình trên chỉ có thể áp dụng với điều kiện bỏ qua biến thiên của nhiệt chuyển pha theo áp suất.

CHƯƠNG IV

NGUYÊN LÍ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

§1. PHÁT BIỂU NGUYÊN LÍ THỨ HAI

A – Nội dung

Cũng như nguyên lí I, nguyên lí II của nhiệt động lực học được chấp nhận như một tiên đề, và có thể phát biểu dưới nhiều dạng khác nhau, tất cả đều tương đương nhau, nghĩa là nếu chấp nhận một cách nào đó làm khởi điểm thì từ đó có thể rút ra một cách lôgich tất cả các cách khác.

1. Cách phát biểu (tiên đề) của Claudiuxơ (Clausius) (1850) :

Nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng hơn.

Về thực chất câu này khẳng định rằng :

Không thể có quá trình mà kết quả duy nhất chỉ là sự truyền nhiệt từ vật có nhiệt độ thấp sang vật có nhiệt độ cao hơn.

2. *Cách phát biểu (tiên đề) của Tomxơn* (= Kenvin) (1851) :

Không thể chế một máy làm việc chu kì biến đổi liên tục được nhiệt ra công bằng cách chỉ lấy nhiệt của một nguồn nhiệt.

Sự không thể có thứ máy như thế suy ra trực tiếp từ tiên đề Claudiuxơ bởi vì nếu có máy đó thì có thể chuyển được một lượng nhiệt bất kì từ vật lạnh sang vật nóng mà không gây ra biến đổi nào khác ở các vật đó hay ở môi trường xung quanh (những biến đổi này gọi chung là "đền bù"). Chẳng hạn có thể dùng máy đó biến nhiệt

của vật lạnh ra công, sau đó biến công này thành nhiệt (thí dụ bằng ma sát) ở nhiệt độ cao hơn rồi nhường nhiệt này cho vật nóng. Điều này, theo tiên đề Claudiuxơ là không thể có.

Cách phát biểu của Tomxơn còn có thể trình bày dưới dạng khác : (Tomxơn - Plăng) (Planck) :

Không thể có quá trình trong đó nhiệt lấy từ một vật được chuyển ra công mà không có đền bù.

Sự đền bù ở đây là sự thay đổi trạng thái của vật sinh công (nếu quá trình là mở) hoặc sự nhường một phần nhiệt từ vật sinh công sang những vật khác và sự thay đổi trạng thái nhiệt động của những vật đó (nếu quá trình là một chu trình khép kín).

Thực nghiệm cho biết rằng nếu không có đền bù thì không một calo nhiệt nào có thể chuyển ra công. Còn *công thì trái lại có thể chuyển hoàn toàn thành nhiệt mà không phải có một sự đền bù nào.* Như vậy trong khi nguyên lí I khẳng định sự tương đương giữa nhiệt và công về mặt số lượng thì nguyên lí II khẳng định sự không tương đương giữa chúng về mặt chất.

Về động cơ vĩnh cửu loại hai. Từ trên suy ra không thể có động cơ vĩnh cửu loại hai là thứ máy có thể lặp lại một số lần tùy ý những chu trình trong đó nó chỉ lấy nhiệt của một nguồn nhiệt và chuyển được lượng nhiệt ra công tương đương. Một máy như thế không mâu thuẫn với nguyên lí I bởi vì trong sự hoạt động của máy, định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng được tuân theo. Do đó, sự không thể có máy đó không phải là một điều hiển nhiên. Máy đó nếu chế ra được sẽ là một thứ động cơ không tốn tiền, vì chỉ việc cho nó tiếp xúc với môi trường xung quanh (không khí hay nước biển) nó có thể mãi mãi sản ra công nhờ lấy nhiệt của môi trường. Vì dự trữ năng lượng ở môi trường xung quanh là vô tận nên thực tế máy đó sẽ là động cơ vĩnh cửu.

Những kinh nghiệm thất bại trong nhiều thế kỉ của loài người chứng tỏ không thể chế được loại máy như thế. Tóm lại, nguyên lí II dưới dạng tiên đề Tomxơn – Plăng có thể phát biểu vắn tắt :

Không thể có động cơ vĩnh cửu loại hai.

B – Hệ quả

Bài tập IV – 1 : Chứng minh công do hệ sản ra và nhiệt do hệ nhận được chỉ có thể bằng không trong một chu trình đẳng nhiệt thuận nghịch và là âm trong một chu trình đẳng nhiệt không thuận nghịch ;

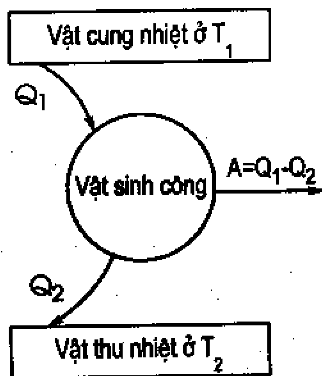
Giải : Theo nguyên lí I, đối với mọi chu trình Q = –A. Theo nguyên lí II, không thể sản được công trong một chu trình đẳng nhiệt, công A của hệ không thể là âm, chỉ có thể ≥ 0. Công A sẽ bằng không và do đó Q = 0 nếu chu trình đẳng nhiệt là thuận nghịch. Thực vậy, nếu A ≠ 0, nó chỉ có thể là dương, như thế, nếu đổi chiều của chu trình (vì chu trình là thuận nghịch), công A sẽ là âm, điều này mâu thuẫn với nguyên lí II vừa phát biểu. Vậy đối với chu trình đẳng nhiệt thuận nghịch :

$$dT = 0,\ \delta A_{tn} = 0,\ \delta Q_{tn} = 0$$

Đối với chu trình đẳng nhiệt không thuận nghịch, chỉ còn lại khả năng : $dT = 0$, $\delta A_{ktn} > 0$, $\delta Q_{ktn} < 0$.

Bài tập IV – 2 : Nêu nguyên tắc hoạt động của động cơ nhiệt.

Giải. Dĩ nhiên, có thể chuyển nhiệt ra công. Điều này được thực hiện trong bất kì động cơ nhiệt nào. Nhưng theo trên, một động cơ nhiệt muốn sản ra công từ nhiệt không thể chỉ lấy nhiệt của một nguồn nhiệt, mà bắt buộc phải trao đổi nhiệt với ít ra hai nguồn nhiệt có nhiệt độ khác nhau. Khi đó trong mỗi chu trình, *vật sinh công* hấp thụ của nguồn nóng (*vật cung nhiệt*) ở nhiệt độ T_1 một lượng nhiệt $Q_1 > 0$ nhưng không phải là toàn bộ nhiệt này mà chỉ có một phần nào đó bằng $Q = Q_1 - Q_2$ ($Q_2 > 0$) mới được chuyển ra công A, còn phần nhiệt kia, Q_2, bắt buộc phải nhường cho nguồn lạnh (*vật thu nhiệt*) ở nhiệt độ $T_2 < T_1$ (xem hình IV – 1).



Hình IV – 1. Sơ đồ chuyển nhiệt ra công trong động cơ nhiệt làm việc với hai nguồn nhiệt.

Việc chuyển một phần nhiệt Q_2 từ vật sinh công sang nguồn lạnh là hình thức đền bù trong chu trình chuyển nhiệt ra công và là một điều không tránh được. Nó là hệ quả rút ra một cách lôgich từ những luận điểm trên.

Bài tập IV – 3 : Nhiệt lấy từ một nguồn nhiệt có thể biến hoàn toàn ra công được không ?

Giải. Có thể được, nhưng quá trình này phải gắn liền với một sự đền bù. Sự đền bù trong việc chuyển nhiệt ra công không phải chỉ là sự nhường một phần nhiệt cho nguồn lạnh (điều này xảy ra nếu quá trình là một chu trình khép kín) nhưng còn có thể là sự thay đổi trạng thái của vật sinh công, nếu quá trình không phải là chu trình mà là quá trình mở. Thí dụ, đối với khí lí tưởng mà nội năng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nó có thể hấp thụ nhiệt từ một nguồn nhiệt ở nhiệt độ không đổi và chuyển hoàn toàn nhiệt đó ra công giãn nở đẳng nhiệt. Trong quá trình này, sự đền bù là sự thay đổi thể tích của khí.

§2. ĐỊNH LÍ CACNÔ, BIỂU THỨC ĐỊNH LƯỢNG CỦA NGUYÊN LÍ THỨ HAI

A – Định lí Cacnô

Ở chương II, đối với chu trình thuận nghịch Cacnô dùng khí lí tưởng làm vật sinh công đã chứng minh được là hiệu suất của chu trình này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ T_1 của nguồn nóng và T_2 của nguồn lạnh :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Kết quả này đã thu được chỉ dựa vào nguyên lí I và chỉ đối với vật sinh công là khí lí tưởng. Trên cơ sở nguyên lí II có thể thiết lập hai định lí Cacnô, định lí thứ nhất là sự mở rộng kết quả trên đối với vật sinh công là chất bất kì.

1. *Định lí Cacnô thứ nhất* (ta thừa nhận, không chứng minh) :

Hiệu suất của tất cả các động cơ nhiệt làm việc thuận nghịch theo chu trình Cacnô với cùng nguồn nóng như nhau và nguồn lạnh như nhau thì bằng nhau, không phụ thuộc vào bản chất của vật sinh công, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của hai nguồn.

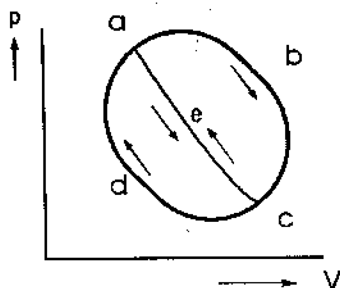
Ngoài ra :

Hiệu suất của những động cơ nhiệt làm việc không thuận nghịch bao giờ cũng bé hơn hiệu suất của động cơ làm việc thuận nghịch theo chu trình Cacnô giữa cùng những nguồn nóng và lạnh đã cho.

2. Định lí Cacnô thứ hai :

Không thể có chu trình nào khác có hiệu suất lớn hơn chu trình thuận nghịch Cacnô làm việc giữa những giới hạn nhiệt độ đã cho.

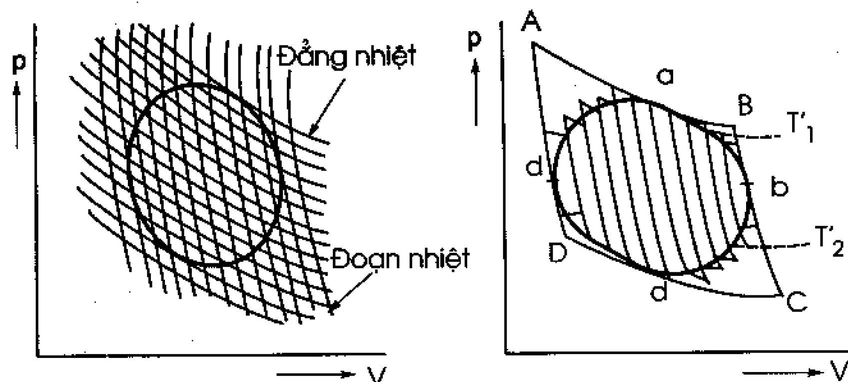
Chứng minh. a) Giả thử một chu trình dạng bất kì chạy theo chiều abcda (hình IV.2). Luôn luôn có thể nghĩ ra một con đường thuận nghịch cea nào đó chia chu trình khảo sát thành 2 chu trình nhỏ abcea và aecda. Tổng 2 chu trình nhỏ này tương đương với chu trình khảo sát vì khi hoàn thành xong 2 chu trình nhỏ thì quá trình cea đã được thực hiện theo hai chiều ngược nhau, nhiệt lượng và công ở hai chiều đó tự triệt tiêu nhau vì quá trình được giả thiết là thuận nghịch.



Hình IV – 2. Sự chia một chu trình bất kì thành hai chu trình con.

Mỗi chu trình nhỏ lại có thể chia thành 2 chu trình khác nhỏ hơn và bằng cách đó có thể thay một chu trình bất kì bằng một số tùy ý chu trình nhỏ hơn.

b) Bây giờ giả thiết một hệ nào đó thực hiện một chu trình thuận nghịch bất kì abcda và đối với chu trình này nhiệt độ biến thiên liên tục suốt dọc chu vi của chu trình. Gọi T_1 là nhiệt độ cao nhất và T_2 là nhiệt độ thấp nhất. Nếu cho qua chu vi đó một mạng lưới những đường đoạn nhiệt và đẳng nhiệt (trong giới hạn T_1, T_2) thì chu vi đó sẽ tiếp cận với một chu vi gấp khúc có đường răng cưa (hình IV – 3). Chu trình ứng với chu vi gấp khúc này bằng tổng những chu trình Cacnô nhỏ chứa trong đó.



Hình IV – 3. Sự chia một chu trình bất kì abcda thành một số lớn chu trình Cacnô nhỏ

Khi làm cho số chu trình Cacnô nhỏ tăng lên vô hạn thì ở giới hạn có thể chấp nhận rằng chu vi gấp khúc thực tế trùng với chu vi bất kì đang xét. Như vậy là có thể thay mọi chu trình bất kì bằng một số vô cùng lớn chu trình Cacnô vô cùng nhỏ, mỗi chu trình Cacnô sơ cấp giới hạn bởi những đoạn vô cùng nhỏ của những đường đẳng nhiệt và những đoạn hữu hạn của những đường đoạn nhiệt (mỗi chu trình Cacnô sơ cấp chỉ khác với phần tương ứng của chu trình khảo sát một lượng vô cùng bé bậc cao). Do đó, hiệu suất của chu trình tùy ý abcda khảo sát phải là một trung bình nào đó của tất cả các hiệu suất của những chu trình Cacnô sơ cấp. Như thế, hiệu suất của chu trình khảo sát phải bé hơn hiệu suất của chu trình Cacnô lớn ABCDA làm việc thuận nghịch giữa hai nhiệt độ giới hạn T_1 (cao nhất) và T_2 (thấp nhất) bởi vì $T_1 > T'_1$ và $T_2 < T'_2$ ở đây T'_1 và T'_2 là nhiệt độ cao và thấp ứng với một chu trình Cacnô thuận nghịch sơ cấp nào đó (hình IV.3).

Nếu chu trình tùy ý abcda làm việc không thuận nghịch thì hiệu suất của nó lại càng bé hơn hiệu suất của chu trình thuận nghịch Cacnô ABCDA.

B – Biểu thức định lượng của nguyên lí thứ hai

1. *Trường hợp có 2 nguồn nhiệt :*

Đối với mọi chất bất kì, thực hiện chu trình Cacnô thuận nghịch hay không, trong đó nó chỉ trao đổi nhiệt với 2 nguồn nhiệt T_1 và T_2 $(< T_1)$, biểu thức định lượng của nguyên lí II là :

$$\eta = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(IV.1)}$$

Ở vế cuối, dấu đẳng thức ứng với chu trình thuận nghịch, dấu bất đẳng thức ứng với chu trình không thuận nghịch.

Trong biểu thức trên, Q_1 (> 0) là nhiệt lượng mà vật sinh công nhận được của nguồn nóng ở nhiệt độ T_1 còn Q_2 (> 0) là nhiệt lượng mà nó nhường cho nguồn lạnh ở nhiệt độ T_2. Cách viết như vậy là chưa theo đúng quy ước đã chấp nhận trong nhiệt động lực học về dấu của nhiệt lượng do hệ nhường cho bên ngoài. Theo quy ước này, Q_2 phải tính là âm và $A = Q_1 + Q_2$. Đưa cách viết này vào (IV – 1) sẽ được :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(IV.2)}$$

Từ đó :

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1} \; ; \; \frac{Q_2}{Q_1} \le -\frac{T_2}{T_1} \text{ hoặc } \frac{Q_2}{T_2} \le -\frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0 \qquad \text{(IV.3)}$$

(IV.3) cũng là một biểu thức định lượng của nguyên lí II đối với chu trình chỉ có 2 nguồn nhiệt.

2. *Trường hợp tổng quát* :

a) Đối với một *chu trình thuận nghịch* Cacnô vô cùng nhỏ (sơ cấp), giới hạn bởi những đường đẳng nhiệt T_1 và T_2 và những đường đoạn nhiệt vô cùng gần nhau, hệ thức (IV.3) trở thành (ta lấy dấu đẳng thức đối với chu trình thuận nghịch) :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

δQ_1 và δQ_2 là những nhiệt lượng vô cùng nhỏ mà hệ nhận được khi đi qua những đường đẳng nhiệt T_1 và T_2.

b) Đối với một *tập hợp hữu hạn nhiều chu trình thuận nghịch Cacnô nhỏ* ta có :

$$\left(\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2}\right) + \left(\frac{\delta Q_1'}{T_1'} + \frac{\delta Q_2'}{T_2'}\right) + \left(\frac{\delta Q_1''}{T_1''} + \frac{\delta Q_2''}{T_2''}\right) + \ldots = 0$$

hoặc, viết gọn hơn :

$$\Sigma \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$\delta Q/T$ gọi là *nhiệt lượng rút gọn*. Vậy tổng đại số các nhiệt lượng rút gọn bằng không.

c) Bây giờ xét một *chu trình thuận nghịch bất kì* mà, đối với nó, nhiệt độ biến thiên liên tục suốt dọc chu vi của chu trình (xem lại hình IV.3). Ta đã chứng minh có thể thay nó bằng một số vô cùng lớn chu trình thuận nghịch Cacnô vô cùng nhỏ. Khi đó tổng đại số $\Sigma\delta Q/T = 0$ chuyển thành tích phân :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad \text{(IV.4)}$$

Vòng tròn ở dấu tích phân có nghĩa là tích phân được lấy đối với toàn bộ chu trình khép kín. (IV.4) là biểu thức định lượng của nguyên lí II đối với mọi chu trình thuận nghịch bất kì.

d) Nếu *chu trình là không thuận nghịch*, thì cũng lí luận một cách tương tự, ta có, đối với mỗi chu trình Cacnô vô cùng nhỏ, không thuận nghịch :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} < 0$$

Và đối với toàn bộ chu trình không thuận nghịch bất kì :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \qquad \text{(IV.5)}$$

(IV.5) gọi là *bất đẳng thức Claudiuxơ* và là biểu thức định lượng của nguyên lí II đối với mọi chu trình không thuận nghịch bất kì.

e) *Biểu thức định lượng tổng quát* của nguyên lí II đối với mọi chu trình bất kì bao gồm cả (IV.4) và (IV.5) :

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0} \qquad \text{(IV.6)}$$

dấu đẳng thức ứng với chu trình thuận nghịch, dấu bất đẳng thức ứng với chu trình không thuận nghịch.

§3. ENTRÔPI

1. Định nghĩa entrôpi

Ở trên đã chứng minh đối với mọi chất bất kì thực hiện chu trình *thuận nghịch* bất kì :

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} = 0 \qquad \text{(tn = thuận nghịch)}$$

Nếu tích phân dọc theo một chu vi kín mà bằng không thì biểu thức dưới dấu tích phân phải là một vi phân toàn phần đúng. Vậy $(\delta Q/T)_{tn}$ phải là vi phân toàn phần của một hàm S nào đó :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} \qquad (IV.7)$$

Hàm S này gọi là *entrôpi*, là do Claudiuxơ đưa vào nhiệt động lực học (1851).

Theo định nghĩa (IV.7), độ tăng entrôpi dS của hệ trong một quá trình thuận nghịch vô cùng nhỏ bằng nhiệt lượng δQ mà hệ nhận được một cách thuận nghịch ở nhiệt độ tuyệt đối T chia cho nhiệt độ T đó.

Biểu thức trên cho thấy entrôpi có cùng thứ nguyên với nhiệt dung nhưng entrôpi và nhiệt dung là hai đại lượng khác nhau. Entrôpi thường tính ra cal/K. Đơn vị này nếu quy về 1 mol thường gọi là *đơn vị entrôpi* (viết tắt là đve). Theo hệ quốc tế SI, đơn vị chính thức về entrôpi là jun/K :

1 cal quốc tế/K = 4,1868jun/K

2. Thuộc tính của entrôpi

Từ định nghĩa (IV.7), có thể nói về entrôpi như sau :

1) ***Entrôpi S là một thuộc tính khuếch độ của hệ*** tương tự như nội năng, tức là nó có cộng tính, giá trị của nó phụ thuộc vào lượng chất.

2) *Entrôpi S là một hàm trạng thái đơn trị, liên tục và hữu hạn của hệ*. Điều này có nghĩa là biến thiên entrôpi của hệ trong mọi quá trình bất kì chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ, không phụ thuộc vào đường đi. Đối với quá trình 1 → 2, biến thiên entrôpi của hệ bằng $\Delta S = S_2 - S_1$, ở đây S_1 và S_2 là giá trị entrôpi của hệ ở trạng thái đầu và cuối, biểu thức này không phụ thuộc vào việc quá trình đã tiến hành thuận nghịch hay không.

3) *Biến thiên entrôpi trong quá trình thuận nghịch.* ΔS của hệ không phụ thuộc vào đường đi. Tuy nhiên, chỉ đối với quá trình thuận nghịch thì mới được phép viết :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} \qquad (IV.8)$$

bởi vì, theo định nghĩa, chỉ đối với quá trình thuận nghịch mới có đẳng thức (IV.7).

Nếu quá trình thuận nghịch là *đẳng nhiệt*, (IV.8) trở thành :

$$\Delta S_T = \left(\frac{Q}{T}\right)_{tn} \qquad (IV.9)$$

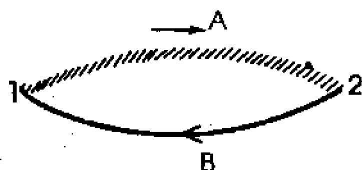
và nếu quá trình thuận nghịch là *đoạn nhiệt* ($\delta Q = 0$) :

$$\delta Q = 0,\ dS = 0,\ \Delta S = 0 \qquad (IV.10)$$

Vậy quá trình thuận nghịch đoạn nhiệt là quá trình đẳng entrôpi (có entrôpi không đổi).

4) *Biến thiên entrôpi trong quá trình không thuận nghịch.*

Nếu quá trình là không thuận nghịch thì $(\delta Q/T)_{ktn}$ không bằng dS vì định nghĩa (IV.7) không áp dụng được. Để tìm thấy tính chất của entrôpi trong trường hợp này, ta xét chu trình gồm một quá trình không thuận nghịch 1A2 và một quá trình thuận nghịch 2B1 (hình IV – 4). Chu trình có một phần không thuận nghịch là một chu trình không thuận nghịch. Đối với nó phải dùng bất đẳng thức Claudiuxơ :



Hình IV – 4. Để xác định ΔS trong quá trình không thuận nghịch.

$$\oint_{ktn} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Tích phân này có thể tách thành hai tích phân ứng với hai nửa 1A2 và 2B1 của chu trình :

$$\int_1^2\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} + \int_2^1\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} < 0$$

Vì quá trình 2B1 là thuận nghịch nên đối với nó có thể đổi ngược giới hạn tích phân, khi đó tích phân sẽ giữ nguyên giá trị nhưng đổi dấu

$$\int_1^2\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} - \int_1^2\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} < 0$$

Nhưng tích phân thứ hai trong biểu thức này chính là biến thiên entrôpi $\Delta S = S_2 - S_1$ trong quá trình $1 \to 2$. Vậy :

$$\left[\int_1^2\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn}\right] - \Delta S < 0$$

từ đó

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} \qquad \text{(IV.11)}$$

hoặc, nếu viết ở dạng vi phân :

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} \qquad \text{(IV.12)}$$

Nếu quá trình không thuận nghịch là *đẳng nhiệt* thì (IV.11) trở thành :

$$\Delta S > \left(\frac{Q}{T}\right)_{ktn} \qquad \text{(IV.13)}$$

và nếu quá trình không thuận nghịch là đoạn nhiệt ($\delta Q = 0$) :

$$\delta Q = 0, \qquad dS > 0, \qquad \Delta S > 0 \qquad \text{(IV.14)}$$

Vậy *quá trình đoạn nhiệt không thuận nghịch có entrôpi tăng lên.*

5) *Biểu thức vi phân tổng quát của nguyên lí thứ hai là :*

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}} \qquad (IV.15)$$

Dấu đẳng thức ứng với quá trình thuận nghịch, dấu bất đẳng thức ứng với quá trình không thuận nghịch.

Ghi chú : Nguyên lí I khám phá ra biểu thức :

$$dU = \delta Q + \delta A = \text{vi phân toàn phần}$$

Biểu thức này đúng đối với quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch :

$$dU = (\delta Q + \delta A)_{tn} = (\delta Q + \delta A)_{ktn}$$

Nguyên lí I không làm sự phân biệt giữa quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch, do đó không xác định được chiều của quá trình.

Nguyên lí II khám phá ra biểu thức :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} = \text{vi phân toàn phần}$$

Biểu thức này chỉ đúng đối với quá trình thuận nghịch. Đối với quá trình không thuận nghịch, biểu thức của nguyên lí II là :

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn}$$

dS vẫn là vi phân toàn phần nhưng nó không còn bằng $\delta Q/T$ mà lớn hơn $\delta Q/T$ trong quá trình không thuận nghịch.

Chính nhờ có những biểu thức khác nhau đối với quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch mà nguyên lí II mới có khả năng xác định chiều diễn biến của quá trình.

6) *Thuộc tính của entrôpi trong hệ cô lập.* Có thể mở rộng những hệ thức (IV.10) và (IV.14) của quá trình đoạn nhiệt cho một quá trình bất kì. Muốn vậy, chỉ việc *cô lập hệ*, nghĩa là bao gồm cả hệ khác sát với môi trường bên ngoài (nguồn nhiệt) thành một hệ chung :

Hệ cô lập = hệ khảo sát + nguồn nhiệt bên ngoài.

Khi đó ΔS của hệ cô lập gồm có ΔS của hệ khảo sát (trong đó diễn ra quá trình mà ta muốn nghiên cứu) và ΔS của nguồn nhiệt. Vì đối với toàn bộ hệ cô lập, Q = 0 (đoạn nhiệt), cho nên :

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = (\Delta S_{\text{hệ khảo sát}} + \Delta S_{\text{nguồn nhiệt}}) \geq 0 \qquad \text{(IV.16)}$$

Như thế, *entrôpi của một hệ cô lập chỉ có thể hoặc không đổi, hoặc tăng chứ không thể giảm*. Đó cũng là một cách phát biểu nguyên lí II. Nếu trong hệ cô lập chỉ diễn ra những quá trình *thuận nghịch* thì entrôpi của hệ cô lập không đổi :

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = 0 \qquad (S_2 = S_1)_{\text{hệ cô lập}}$$

Nếu trong hệ cô lập có diễn ra những quá trình *không thuận nghịch* thì những quá trình này làm cho entrôpi của hệ cô lập tăng lên :

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} > 0 \qquad (S_2 > S_1)_{\text{hệ cô lập}}$$

Chừng nào quá trình không thuận nghịch còn diễn ra thì entrôpi S của hệ cô lập tăng. Khi quá trình dừng lại, tức là khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thì lúc đó entrôpi cũng đạt tới giá trị cực đại. Vậy *entrôpi S là độ đo tính không thuận nghịch của quá trình.*

Vì tất cả các quá trình tự nhiên đều không thuận nghịch cho nên *entrôpi cũng đồng thời là tiêu chuẩn về chiều diễn biến của quá trình và về cân bằng của hệ*. Trong hệ cô lập, quá trình chỉ có thể diễn ra tự nhiên theo chiều làm tăng entrôpi của hệ cô lập. Còn điều kiện cân bằng là :

$$S_{\text{hệ cô lập}} = S_{max} \text{ tức là } dS = 0,\ d^2S < 0$$

Cần lưu ý (IV.16) chỉ áp dụng cho hệ cô lập coi như một toàn bộ. *Ở từng phần khác nhau của hệ cô lập có thể diễn ra những quá trình bất kì có thể mâu thuẫn với biểu thức đó.*

3. Ý nghĩa vật lí của entrôpi

1) Ý nghĩa nhiệt động sâu sắc nhất của entrôpi đã được khám phá ra khi phân tích những quá trình không thuận nghịch. Ý nghĩa đó là *biến thiên entrôpi là độ đo tính không thuận nghịch của quá*

trình trong những hệ cô lập và đặc trưng cho chiều diễn biến của những quá trình tự nhiên.

Danh từ entrôpi, đặt theo chữ Hy Lạp "tropos" (nghĩa là biến hóa) có bao hàm ý đó : hàm entrôpi dùng đặc trưng cho chiều biến hóa của quá trình.

2) Sự phân tích những quá trình thuận nghịch cho phép hiểu được một khía cạnh khác của entrôpi. Đối với quá trình thuận nghịch, biểu thức vi phân của nguyên lí II là :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn}$$

Như được biết, trong trường hợp chung, δQ không phải là vi phân toàn phần. Nhưng nếu nhân nó với 1/T hoặc chia nó với T trong những quá trình thuận nghịch thì nó trở thành một vi phân toàn phần – vi phân của hàm entrôpi S. Đó là sự khám phá của nguyên lí II (1/T là thừa số tích phân, T là mẫu số tích phân của δQ).

3) Một ý nghĩa khác của entrôpi là như sau. Một trong những đặc trưng của quá trình tự nhiên là nó có kèm theo sự tăng tính "vô trật tự" hay tính"hỗn loạn" của hệ. Đối với một thanh kim loại được đun nóng ở đầu này và được làm lạnh ở đầu kia thì hầu như có một thứ trật tự : những tiểu phân có năng lượng cao (tiểu phân "nóng") được tập trung ở một đầu, những tiểu phân có năng lượng thấp (tiểu phân "lạnh") được tập trung ở đầu kia. Do kết quả của sự dẫn nhiệt tự nhiên, năng lượng sẽ được phân bố đều khắp mọi chỗ. Trạng thái có trật tự một phần (mỗi dạng tiểu phân ở một đầu) chuyển sang trạng thái hỗn độn hơn (các tiểu phân khuếch tán vào nhau). Sự biến hóa theo dạng đó, *từ trật tự sang không trật tự* (hỗn loạn) cũng xảy ra khi khí này khuếch tán vào khí khác, khi khí khuếch tán trong chân không khi một dung dịch đặc khuếch tán vào nước nguyên chất v.v... và nói chung là trong nhiều quá trình tự nhiên khác. Khi những quá trình đó xảy ra thì nó có kèm theo sự tăng entrôpi của hệ. Vậy có thể xem *entrôpi là độ đo tính vô trật tự, tính hỗn loạn của hệ.*

Sự nóng chảy, sự hóa hơi đều gắn liền với sự tăng entrôpi của chất khảo sát, đồng thời mỗi lúc tính trật tự của hệ giảm đi, tính không trật tự tăng lên. Khi chất ở dạng tinh thể, các tiểu phân (nguyên tử, ion hay phân tử) phân bố một cách đều đặn, có trật tự trong mạng tinh thể. Khi nóng chảy, phần lớn của tính trật tự đó bị phá vỡ và chất chuyển sang trạng thái lỏng ; sự hóa hơi tiếp theo của chất lỏng còn làm tăng thêm tính hỗn loạn của hệ.

Trái lại, nếu càng hạ thấp nhiệt độ của vật rắn thì entrôpi càng giảm, đồng thời các tiểu phân được phân bố càng có trật tự hơn trong mạng tinh thể. Như sẽ thấy sau này (nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học), ở độ không tuyệt đối, mà tại đó

tính trật tự có lẽ là hoàn toàn, entrôpi của những vật rắn có mạng tinh thể hoàn chỉnh bằng không, $S_o = 0$.

Bởi vì quá trình tự nhiên dẫn tới sự tăng tính không trật tự, cho nên phải suy ra rằng trạng thái không trật tự, có xác suất lớn hơn trạng thái có trật tự. Nói khác, *quá trình tự nhiên diễn ra theo chiều từ trạng thái kém xác suất đến trạng thái có nhiều xác suất hơn.* Như vậy là phải có mối liên hệ nào đó giữa entrôpi và xác suất của trạng thái của hệ, cả hai đại lượng này đều tăng đối với quá trình tự nhiên trong hệ cô lập.

Từ những luận điểm đó, người ta suy ra một ý nghĩa sâu sắc, *ý nghĩa xác suất hay thống kê của entrôpi* : entrôpi S của hệ tại mỗi trạng thái cân bằng đặc trưng cho xác suất nhiệt động W của trạng thái đó :

$$S = k\ln W \qquad \text{(IV.17)}$$

(IV.7) gọi là *công thức Bonxman* (Boltzmann), trong công thức này k = R/N là hằng số Bonxman, R là hằng số khí, N là số Avôgađrô (xem Ch. XIII. §1).

Tóm lại, *ý nghĩa thống kê của entrôpi là : tính chất biến thiên một chiều của entrôpi trong hệ cô lập gắn liền với việc chuyển hệ từ trạng thái ít xác suất sang trạng thái nhiều xác suất hơn.*

4. Tính ΔS trong quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt

Đây là trường hợp đơn giản nhất ứng với hệ thức (IV.9) :

$$\Delta S_T = \left(\frac{Q}{T}\right)_{tn}$$

Hệ thức này có thể áp dụng cho những quá trình chuyển pha loại một của chất nguyên chất như nóng chảy, hóa hơi, thăng hoa, kết tinh v.v... Ở p = const, những quá trình này diễn ra ở T = const và có thể ứng với một dãy liên tục những trạng thái cân bằng. Có thể chấp nhận những quá trình đó là thuận nghịch nhiệt động.

1) Khi 1 mol nước đá nóng chảy hết ở p = 1 bar và ở 0°C thì nó đã hấp thụ một nhiệt lượng $Q = L_{nc} = 6003{,}7$ J/mol (L_{nc} = nhiệt nóng chảy). Vậy biến thiên entrôpi trong quá trình này bằng :

$$\Delta S_{nc} = \frac{L_{nc}}{T_{nc}} = \frac{6003{,}7}{273{,}2} = 21{,}97 \text{ J/mol.K}$$

Ở đây $\Delta S_{nc} = S_{\text{nước lỏng}} - S_{\text{nước đá}} = 21{,}97$ J/mol.K, nghĩa là ở 0°C, entrôpi của nước lỏng lớn hơn entrôpi của nước đá.

2) Cũng vậy, ở điểm sôi, entrôpi của hơi của chất khảo sát lớn hơn entrôpi của chất đó ở thể lỏng cân bằng với hơi của nó. Đối với quá trình hóa hơi :

$$\Delta S_h = \frac{L_h}{T_s}$$

L_h là nhiệt hóa hơi, T_s là nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất. Có một quy tắc gần đúng để xác định ΔS trong quá trình này. Đó là *quy tắc Toraotơn* (Trouton, 1884) : biến thiên entrôpi trong sự hóa hơi của một chất lỏng thường, nguyên chất, không liên hợp ở nhiệt độ sôi chuẩn, ở p = 1 bar, xấp xỉ bằng 83,6 – 92 J/mol.K.

$$\Delta S_h = \frac{L_h}{T_s} \approx 87{,}8 \text{ J/mol.K} \qquad \text{(IV.18)}$$

Quy tắc này có thể có ích để xác định áng chừng L_h khi đã biết nhiệt độ sôi T_s của chất lỏng.

5. Tính ΔS trong quá trình thuận nghịch đẳng áp hay đẳng tích

1) Ở p = const :

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}, \quad \delta Q_p = C_p dT, \; dS_p = \frac{\delta Q_p}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, d\ln T \qquad \text{(IV.19)}$$

Để tích phân, cần biết sự phụ thuộc của C_p theo T. Khi có thể chấp nhận C_p = const trong khoảng nhiệt độ T_1 và T_2 sẽ được :

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(IV.20)}$$

2. Ở V = const :

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT}, \quad \delta Q_v = C_v dT, \; dS_v = \frac{\delta Q_v}{T} = C_v \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_v \, d\ln T \qquad \text{(IV.21)}$$

và nếu có thể chấp nhận C_v = const trong khoảng T_1, T_2 :

$$\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(IV.22)}$$

Những công thức trên có tính chất tổng quát, đúng cho mọi chất bất kì, rắn, lỏng hoặc khí.

6. Biến thiên entrôpi của khí lí tưởng

Biểu thức của nguyên lí I đối với 1 mol khí lí tưởng thực hiện những quá trình thuận nghịch là :

$$\delta Q = C_v dT + RT\frac{dV}{V} \qquad \text{(IV.23)}$$

hoặc :

$$\delta Q = C_p dT - RT\frac{dp}{p} \qquad \text{(IV.24)}$$

Từ (IV.23) có thể tính ΔS của 1 mol khí lí tưởng như sau :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \qquad \text{(IV.25)}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R\ln\frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_v\frac{dT}{T} \qquad \text{(IV.26)}$$

$$\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1} + C_v \ln\frac{T_2}{T_1} \text{ (nếu } C_v = \text{const).} \qquad \text{(IV.26a)}$$

Cũng vậy, nếu xuất phát từ (IV.24) sẽ được :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_p\frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p} \qquad \text{(IV.27)}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -R\ln\frac{p_2}{p_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p\frac{dT}{T} \qquad \text{(IV.28)}$$

$$\Delta S = -R\ln\frac{p_2}{p_1} + C_p \ln\frac{T_2}{T_1} \text{ (nếu } C_p = \text{const).} \qquad \text{(IV.28a)}$$

Có 3 trường hợp riêng đáng lưu ý :

a) Khi V = const, (IV.26) trở thành :

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$$

phù hợp với (IV. 21) trong trường hợp chung (rắn, lỏng, khí).

b) Khi p = const, (IV.28) trở thành (IV.19) như trong trường hợp chung :

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

c) Khi T = const, (IV.26) và (IV.28) trở thành :

$$\Delta S_T = R\ln\frac{V_2}{V_1} = -R\ln\frac{p_2}{p_1} = R\ln\frac{p_1}{p_2} \qquad (IV.29)$$

Theo (IV.29) nếu $V_2 > V_1$ thì $\Delta S_T > 0$. Vậy sự giãn khí đẳng nhiệt có kèm sự tăng entrôpi của khí. Thí dụ, ở T = const, nếu thể tích 1 mol khí lí tưởng tăng gấp đôi thì entrôpi của nó sẽ tăng thêm một lượng bằng $R\ln 2$ = 1,987.0,693 = 1,38 đve.

7. Cách tính ΔS của nguồn nhiệt

Trong nhiệt động lực học, nguồn nhiệt là một vật có nhiệt dung vô cùng lớn ($C = \infty$) và có nhiệt độ không đổi (T = const). Sự thay đổi trạng thái của nguồn nhiệt là *hoàn toàn xác định* do lượng nhiệt toàn phần mà nó cho đi hay nhận được. Dù lượng nhiệt này có lớn đến mấy, mỗi phần nhỏ của nguồn nhiệt cũng chỉ đóng góp vào đó một lượng rất nhỏ, do đó nguồn nhiệt luôn luôn ở vào trạng thái cân bằng nội tại dù rằng có thể có những quá trình không thuận nghịch diễn ra bên trong những hệ có tham gia trao đổi nhiệt với nguồn nhiệt đó. Như vậy, khi nguồn nhiệt cung cấp nhiệt lượng Q cho một hệ nào đó trong một cách thuận nghịch hay không thuận nghịch, biến thiên trong trạng thái của nó là như nhau trong cả hai cách. Do đó khi nguồn nhiệt cung cấp nhiệt lượng Q theo một cách bất kì nào đó (dù là không thuận nghịch), ta có thể khẳng định rằng biến thiên trong trạng thái của nó là giống như khi nó hấp thụ nhiệt lượng – Q một cách thuận nghịch, tức là entrôpi của nó đã biến thiên một lượng bằng – Q/T.

Kết luận. Khi một nguồn nhiệt nhường một nhiệt lượng Q ở nhiệt độ tuyệt đối T theo một cách nào đó (dù là không thuận nghịch), entrôpi của nó biến thiên một lượng bằng ΔS = – Q/T.

§4. BẢN CHẤT THỐNG KÊ CỦA NGUYÊN LÍ THỨ HAI

1. Bản chất thống kê và giới hạn dưới của nguyên lí II

Nguyên lí II thiết lập sự khác biệt có tính nguyên tắc giữa nhiệt là hình thái vật lí vi mô (hỗn loạn) và công là hình thái vật lí vĩ mô (có trật tự) của sự chuyển năng lượng. Sự khác biệt đó dẫn tới quy luật về sự tồn tại và sự tăng entrôpi. Đồng thời nó cũng dẫn tới việc xác định giới hạn dưới của sự áp dụng nguyên lí II. Thực vậy, sự khác biệt đó (giữa nhiệt và công) chỉ có thể có ở những hệ gồm một số lớn tiểu phân.)

Ở những hệ chỉ có ít tiểu phân, sự khác biệt giữa nhiệt và công mất đi, đồng thời tính một chiều của quá trình do nguyên lí II thiết lập cũng mất đi. Nói tóm lại, nguyên lí II không áp dụng cho những hệ vi mô. Chuyển động thuần túy cơ học của từng phân tử riêng rẽ là thuận nghịch và không có chiều nào là ưu tiên. Trái lại, chuyển động nhiệt hỗn loạn của tập hợp nhiều phân tử lại là không thuận nghịch.

Chính để giải thích mâu thuẫn giữa tính thuận nghịch của chuyển động thuần túy cơ học của từng phân tử và tính không thuận nghịch của chuyển động nhiệt hỗn loạn của tập hợp nhiều phân tử (hệ vĩ mô) mà nhà bác học Áo Bonxman đã đi tới thiết lập tính chất thống kê của nguyên lí II.

Hiển nhiên rằng chuyển động hỗn loạn trong một hệ chỉ có thể có khi hệ gồm một số rất nhiều phân tử. Giả thử hai khí khác nhau có nhiệt độ như nhau và áp suất như nhau ở hai phần của một bình cách nhau bằng một vách ngăn. Nếu nhấc vách đi, các khí sẽ khuếch tán sang nhau nhờ chuyển động nhiệt hỗn loạn của các phân tử và cuối cùng chúng sẽ trộn lẫn hoàn toàn vào nhau. Quá trình này diễn ra một cách tự nhiên và có kèm theo sự tăng entrôpi của hệ. Hệ chuyển từ một trạng thái có trật tự (mỗi dạng khí ở một bên bình) sang một trạng thái hỗn loạn hơn (các khí trộn vào nhau). Một trạng thái hỗn loạn luôn luôn có nhiều xác suất hơn một trạng thái kém hỗn loạn. Quá trình nghịch tập hợp tất cả các phân tử thuộc một dạng sang một bên bình và tất cả các phân tử dạng kia sang bên kia có ít xác suất tới mức thực tế có thể coi là không thể xảy ra. Như vậy chuyển động nhiệt hỗn loạn là không thuận nghịch. Kết luận đó nếu đúng đối với một hệ có một số lớn tiểu phân thì trở thành hoàn toàn không áp dụng được cho những hệ chỉ có ít tiểu phân.

Thực vậy, giả thử lại xét thí dụ trên, nhưng lần này với hệ chỉ có hai phân tử ở mỗi phần của bình (mỗi bên có hai phân tử cùng một dạng). Sau khi nhấc vách ngăn đi thì xác suất phân bố không đều của những phân tử thuộc mỗi dạng không thể còn coi là vô cùng nhỏ. Nếu một lúc nào đó có sự phân bố đều thì sau đó lại có thể có một vị trí mới ứng với sự phân bố không đều, tức là hai phân tử cùng dạng ở một bên phần bình và hai phân tử dạng kia ở phần bên kia (nghĩa là có sự tách hỗn hợp thành những hợp phần của nó).

2. Giới hạn trên của sự áp dụng nguyên lí thứ hai. Phê phán thuyết duy tâm của Claudiuxơ về "sự chết nhiệt của Vũ Trụ".

Nguyên lí II có giới hạn ở phía dưới cũng như ở phía trên. Không thể áp dụng nguyên lí tăng entrôpi cho những hệ vi mô cũng như không thể mở rộng nguyên lí đó cho những quá trình có quy mô Vũ Trụ.

Chính do đã giải thích sai lầm nguyên lí II như một định luật tuyệt đối của tự nhiên mà một trong những tác giả của nguyên lí đó là nhà bác học Đức Claudiuxơ đã đi đến thuyết duy tâm về "sự chết nhiệt của Vũ Trụ". Claudiuxơ đã coi toàn bộ Vũ Trụ như một hệ cô lập và khẳng định rằng vì trong Vũ Trụ chỉ xảy ra những quá trình tự nhiên, nghĩa là không thuận nghịch, cho nên mặc dù "năng lượng của Vũ Trụ được bảo toàn, entrôpi của Vũ Trụ không ngừng tiến tới cực đại"(1). Điều này có nghĩa là theo thời gian, những dạng năng lượng khác nhau đều chuyển thành nhiệt, còn nhiệt khi chuyển từ vật nóng sang vật lạnh thì được san đều và không có khả năng chuyển hóa ngược lại thành những dạng năng lượng khác. Cuối cùng sẽ tới lúc nhiệt độ của tất cả mọi phần trong Vũ Trụ đều hoàn toàn bằng nhau, Vũ Trụ đạt tới trạng thái cân bằng nhiệt động ; tất cả mọi thừa số cường độ khác cũng đều hoàn toàn bị san bằng, không còn tồn tại một nguyên nhân nào khả dĩ còn có thể làm phát sinh một quá trình nào khác, tức là không còn sự sống. Như thế Claudiuxơ cho rằng Vũ Trụ phát triển theo chiều tiến tới sự tối tăm, sự lạnh giá, sự "chết nhiệt".

Thuyết "sự chết nhiệt của Vũ Trụ" dẫn trực tiếp đến những quan điểm duy tâm về sự tồn tại Thượng đế.

Theo Claudiuxơ, Vũ Trụ không ngừng đi đến trạng thái cân bằng nhiệt động, nhưng hiện nay nó không ở vào trạng thái này. Từ đó phải kết luận rằng hoặc Vũ Trụ không bao giờ tồn tại, hoặc trước kia đã có một sức mạnh phi thường (Thượng đế) đưa nó đi thoát ra khỏi trạng thái cân bằng (cái hích ban đầu). Nói tóm lại, nếu thừa nhận thuyết "chết nhiệt của Vũ Trụ", nếu cho rằng Vũ Trụ có lúc tận thế thì bắt buộc phải thừa nhận có lúc nó bắt đầu và bằng cách này hay cách khác sẽ đi đến quan điểm duy tâm phản động về nguồn gốc của Vũ Trụ, cho Vũ Trụ sáng tạo ra là do ý muốn của Thượng đế (cái hích ban đầu không tuân theo quy luật nào của tự nhiên).

Ăngghen đã kịch liệt phê phán những luận điểm duy tâm của Claudiuxơ. Trên cơ sở chủ nghĩa duy vật biện chứng, Ăngghen đã chỉ rõ tính hoàn toàn không có căn cứ của thuyết "sự chết nhiệt của Vũ Trụ". Đặc biệt, Ăngghen vạch ra rằng sự khẳng định xu hướng của Vũ Trụ tiến tới sự "chết nhiệt" mâu thuẫn với định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng bởi vì định luật này là một định luật tuyệt đối của tự nhiên, biểu thị sự bất diệt của vận động của vật chất, tức là các dạng vận động khác nhau của vật chất có khả năng vô cùng vô tận chuyển hóa từ dạng này sang dạng khác. Định luật này đã loại trừ trạng thái năng lượng bị mất khả năng chuyển hóa trong Vũ Trụ.

---

(1) (Die Energie der Welt ist constant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu". R. Clausius (1865).

Nhiều nhà bác học tiến bộ trong thế kỉ trước như nhà vật lí toán Áo Bonxman (1844 – 1906), nhà vật lí Ba Lan Xmôlusôpxki (1872 – 1917) cũng chống lại những quan điểm lệch lạc của Claudiuxơ về sự "chết nhiệt của Vũ Trụ". Bonxman cũng chống lại chủ nghĩa Makhơ (Mach). Lênin đã đánh giá cao điều đó trong tác phẩm "Chủ nghĩa duy vật và Chủ nghĩa kinh nghiệm phê phán" của Người.

Năm 1950, nhà bác học Liên Xô I. R. Plôtkin[1] đã chứng minh rằng tính quy luật thống kê rút ra từ những thuộc tính của một số lớn nhưng hữu hạn tiểu phân không thể áp dụng cho một tập hợp vô hạn. Do đó khái niệm về trạng thái cân bằng nhiệt động xem như trạng thái có nhiều xác suất nhất mất hết ý nghĩa khi áp dụng cho Vũ Trụ vô hạn. Và định luật tăng entrôpi tìm thấy ở những hệ cô lập hữu hạn trên phạm vi Quả đất hoàn toàn mất hết hiệu lực khi áp dụng cho toàn bộ Vũ Trụ hay cho bất kì phần vô hạn nào của Vũ Trụ. Ngay đối với những lĩnh vực hữu hạn của Vũ Trụ, việc áp dụng nó cũng bị hạn chế. Nếu lấy những khoảng có hạn của Vũ Trụ giới nội trong không gian, nhưng lại chứa một số vô hạn hạt (tiểu phân) thì nguyên lí II vẫn không áp dụng được.

Khi chuyển từ một tập hợp hữu hạn sang một tập hợp vô hạn tiểu phân thì có bước nhảy vọt về chất trong sự phát triển của những hệ đó theo thời gian. Chính bằng cách đó đã thiết lập được giới hạn trên trong việc áp dụng nguyên lí II và đã tìm thấy thực chất của sự sai lầm trong vấn đề "sự chết nhiệt của Vũ Trụ".

---

(1) I.R. Plôtkin, *Tạp chí Vật lí thực nghiệm và lí thuyết* (tiếng Nga), 20, 1051 (1950).

CHƯƠNG V

SỰ KẾT HỢP NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT VÀ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC. HÀM NHIỆT ĐỘNG, ĐIỀU KIỆN TỔNG QUÁT VỀ CÂN BẰNG

§1. THẾ NHIỆT ĐỘNG

1. Biểu thức thống nhất hai nguyên lí

Biểu thức của nguyên lí I đối với quá trình thuận nghịch cũng như không thuận nghịch là :

$$\delta Q = dU - \delta A$$

Biểu thức của nguyên lí II là :

$$\delta Q \leq TdS$$

dấu đẳng thức ứng với quá trình thuận nghịch, dấu bất đẳng thức ứng với quá trình không thuận nghịch. Sự kết hợp hai biểu thức đó dẫn tới phương trình cơ bản của nhiệt động lực học, bao gồm cả hai nguyên lí :

$$\boxed{dU \leq TdS + \delta A} \qquad (V.1)$$

2. Công của quá trình thuận nghịch là cực đại

Vì dU và TdS không phụ thuộc vào việc quá trình được tiến hành thuận nghịch hay không, còn δA thì phụ thuộc vào việc này cho nên từ (V.1) đối với quá trình thuận nghịch :

$$\boxed{dU = TdS + \delta A_{tn}} \qquad \text{(V.1a)}$$

và đối với quá trình không thuận nghịch :

$$dU < TdS + \delta A_{ktn}$$

Từ đó suy ra : $TdS + \delta A_{tn} < TdS + \delta A_{ktn}$, tức là :

$$\boxed{-\delta A_{tn} > -\delta A_{ktn}} \qquad \text{(V.2)}$$

Như vậy sự vận dụng đồng thời cả 2 nguyên lí I và II cho phép chứng minh ở dạng hoàn toàn tổng quát công do hệ thực hiện sẽ là lớn nhất khi quá trình được tiến hành thuận nghịch nhiệt động, tức là $-\delta A_{tn} = -\delta A_{max}$.

3. Định nghĩa thế nhiệt động[1]

Một trong những cách định nghĩa thế nhiệt động như sau.

Thế nhiệt động là những hàm trạng thái của hệ mà độ giảm của nó trong những điều kiện xác định bằng công do hệ thực hiện trong quá trình thuận nghịch tiến hành trong những điều kiện đó. **Trong những điều kiện này, công phải không phụ thuộc vào đường đi, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ bởi vì thế nhiệt động là hàm trạng thái của hệ, vi phân của nó là vi phân toàn phần. Tùy theo trường hợp, công đó có thể là công cực đại hoặc công có ích cực đại.**

Những thế nhiệt động định nghĩa như trên có thứ nguyên của năng lượng và biểu thị bằng những đơn vị năng lượng.

---

(1) Nhà bác học Mỹ Gipxơ (Josiah Willard Gibbs) (1832 – 1903) là người đầu tiên đã hệ thống hóa các thế nhiệt động trong tác phẩm "Về cân bằng của những chất dị thể". Nhưng công trình của ông bị xếp xó ở Viện Hàn lâm khoa học Connecticut (Mỹ) từ những năm 1876 – 1878. Phải hàng chục năm sau học thuyết của Gipxơ mới dần dần được phổ cập ở châu Âu.

Hàm trạng thái nào của hệ là thế nhiệt động, điều này tùy thuộc vào những điều kiện trong đó hệ được đặt vào. Thường hệ nằm trong điều kiện có một hoặc hai tham số nào đó được giữ cố định không đổi. Ta sẽ dựa vào phương trình cơ bản (V.1a) để tìm ra những thế nhiệt động tương ứng.

4. Trường hợp cố định một tham số trạng thái của hệ

Đối với quá trình thuận nghịch, công của hệ là cực đại $-\delta A_{tn} = -\delta A_{max}$ và (V.1a) có thể viết :

$$-\delta A_{max} = -(dU - TdS) \qquad (V.3)$$

Từ đó, nếu :

a) *Cố định entrôpi*, S = const, dS = 0, (V.3) trở thành :

$$-(\delta A_{max})_S = -dU_s \quad \text{và} \quad (-A_{max})_S = -\Delta U_s \qquad (V.4)$$

Vậy trong quá trình thuận nghịch đẳng entrôpi (tức là *đoạn nhiệt thuận nghịch*), nội năng U là thế nhiệt động : độ giảm của nó bằng công cực đại mà hệ thực hiện cho bên ngoài trong quá trình này.

b) *Cố định nhiệt độ : Hàm Hemhon hay năng lượng tự do :*

Khi T = const, (V.3) trở thành :

$$(-\delta A_{max})_T = -(dU - TdS) = -d(U - TS)$$

Đại lượng U – TS là hàm trạng thái của hệ vì U và S là hàm trạng thái còn T là tham số trạng thái, tức là cũng là hàm trạng thái. Ta kí hiệu U – TS bằng chữ F :

$$\boxed{F = U - TS} \qquad (V.5)$$

do đó :

$$-(\delta A_{max})_T = -\,dF_T \;;\; (-A_{max})_T = -\Delta F_T \qquad (V.6)$$

hoặc, nếu viết rõ ràng hơn :

$$(-A_{max})_T = -(F_2 - F_1) = -(U_2 - TS_2) + (U_1 - TS_1) \qquad (V.7)$$

nghĩa là công cực đại của hệ trong quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt bằng độ giảm của hàm F trong quá trình đó, như vậy *F là thế nhiệt động đẳng nhiệt*. Hàm F gọi là *hàm Hemhon* (Helmholtz) hoặc *năng lượng tự do* của hệ (chữ Anh free energy = năng lượng tự do). Hàm đó là do Hemhon đưa ra.

5. Trường hợp cố định hai tham số trạng thái của hệ

Trong trường hợp chung, công δA do hệ thực hiện chống bên ngoài bao gồm công giãn nở pdV chống áp suất bên ngoài và các dạng công khác gọi chung là công có ích A' :

$$\delta A = -pdV + \delta A'$$

Do đó (V.1) có thể viết :

$$dU \leq TdS - pdV + \delta A'$$

hoặc $-\delta A' \leq -(dU + pdV - TdS)$

Đối với quá trình thuận nghịch, ta dùng dấu đẳng thức, đồng thời $-\delta A' = -\delta A'_{max}$. Khi đó :

$$-\delta A'_{max} = -(dU + pdV - TdS) \qquad (V.8)$$

Trong (V.8), công $-\delta A'_{max}$ được biểu thị qua 5 tham số U, p, V, T, S. Khi cố định một cặp trong những tham số đó chọn một cách thích ứng, có thể làm cho vế phải của (V.8) trở thành vi phân toàn phần của những hàm trạng thái nào đó của hệ. Những hàm này sẽ đóng vai trò là thế nhiệt động : độ giảm của chúng trong những điều kiện đã chọn sẽ cho công có ích cực đại mà hệ thực hiện cho bên ngoài.

Có 4 tổ hợp :

a) *Cố định S và V* : (V.8) trở thành :

$$-(\delta A'_{max})_{S,V} = -dU_{S,V} \;;\; (-A'_{max})_{S,V} = -\Delta U_{S,V} \qquad (V.9)$$

ở đây công $(-\delta A'_{max})_{S,V}$ bằng và ngược dấu với vi phân toàn phần của hàm nội năng. Vậy nội năng là thế đẳng entrôpi đẳng tích, nghĩa là độ giảm của nó trong quá trình thuận nghịch đẳng entrôpi

đẳng tích bằng công có ích của hệ trong quá trình này (chú ý quá trình đẳng entrôpi đẳng tích ứng với quá trình thuận nghịch trong hệ cô lập).

b) *Cố định S và p* : (V.8) trở thành :

$$-(\delta A'_{max})_{S,p} = -(dU + pdV)_{S,p} = -dH_{S,p}$$

$$-(A'_{max})_{S,p} = -\Delta H_{S,p} \qquad (V.10)$$

ở đây hàm entanpi H = U + pV là thế đẳng entrôpi đẳng áp.

Ghi chú. Đối với hai hàm U và H cần phân biệt :

$$Q_V = \Delta U_{T,V} \text{ và } -(A'_{max})_{S,V} = -\Delta U_{S,V}$$

$$Q_p = \Delta H_{T,p} \text{ và } (-A'_{max})_{S,p} = -\Delta H_{S,p}$$

ΔU và ΔH chỉ có ý nghĩa là hiệu ứng nhiệt của quá trình ở T và V không đổi hoặc ở T và p không đổi (Q_V và Q_p bao giờ cũng xác định ở T = const) còn khi S,V hoặc S,p không đổi thì ΔU hoặc ΔH tương ứng lại xác định công có ích cực đại.

c) *Cố định T và V* : (V.8) trở thành :

$$-(\delta A'_{max})_{T,V} = -(dU - TdS)_{T,V} = -d(U - TS)_{T,V} = -dF_{T,V}$$

Vậy :

$$-(\delta A'_{max})_{T,V} = -dF_{T,V} \; ; \; (-A'_{max})_{T,V} = -\Delta F_{T,V} \qquad (V.11)$$

ở đây hàm Hemhon hoặc năng lượng tự do F = U – TS là *thế đẳng nhiệt đẳng tích*, do đó hàm F thường cũng gọi tắt là *thế đẳng tích.* Tuy nhiên danh từ này không đạt lắm vì đối với quá trình không đẳng tích hàm F vẫn tồn tại, chỉ có một điều là độ giảm của nó không còn bằng công có ích.

Chú ý rằng từ F = U – TS, suy ra ở T, V const :

$$-\Delta F_{T,V} = -\Delta U_{T,V} + T\Delta S_{T,V}$$

hoặc :

$$(-A'_{max})_{T,V} = -(Q_V)_{ktn} + (Q_V)_{tn} = (A_{max})_{T,V}$$

bởi vì $-\Delta U_{T,V} = -(Q_V)_{ktn}$ còn $T\Delta S_{T,V} = (Q_V)_{tn}$

d) *Cố định T và p* : (V.8) trở thành :

$$(\delta A'_{max})_{T,p} = -d(U + pV - TS)_{T,p}$$

Đại lượng (U + pV – TS) là hàm trạng thái của hệ vì đối với mỗi trạng thái cân bằng của hệ, U, S và p, V, T là hoàn toàn xác định. Ta kí hiệu nó bằng chữ G :

$$\boxed{G = U + pV - TS = H - TS = F + pV} \qquad (V.12)$$

G gọi là *hàm Gipxơ* hay *năng lượng Gipxơ*, do Gipxơ đề ra đầu tiên (1875). Nó còn gọi là *thế đẳng nhiệt đẳng áp* (gọi tắt là *thế đẳng áp*) bởi vì theo trên, ở T, p = const, độ giảm của nó bằng công có ích cực đại do hệ sinh ra cho bên ngoài.

$$-(\delta A'_{max})_{T,p} = -dG_{T,p} \ ; \ -(A'_{max})_{T,p} = -\Delta G_{T,p} \qquad (V.13)$$

(V.12) cho thấy G = F + pV, nghĩa là G liên hệ với F giống như H liên hệ với U (H = U + pV). Từ (V.12) cũng suy ra :

$$-\Delta G_{T,p} = -\Delta H_{T,p} + T\Delta S_{T,p}$$

$$(-A'_{max})_{T,p} = (-Q_p)_{ktn} + (Q_p)_{tn}$$

bởi vì $-\Delta H_{T,p} = (-Q_p)_{ktn}$ còn $T\Delta S_{T,p} = (Q_p)_{tn}$

6. Biểu thức vi phân của các thế nhiệt động

a) Từ (V.1) đặt $\delta A = -pdV + \delta A'$ sẽ được :

$$dU \leq TdS - pdV + \delta A' \qquad (V.14)$$

Để chuyển sang hàm entanpi H = U + pV ta thêm vi phân d(pV) = pdV + Vdp vào 2 vế của (V.14) (cách biến đổi như vậy của dạng vi phân gọi là *biến đổi Lơgiăngđrơ* (Legendre) :

$$d(U + pV) = dH \leq TdS + Vdp + \delta A' \qquad (V.15)$$

Để chuyển sang hàm F = U – TS, ta đưa vi phân – d(TS) = –TdS – SdT vào 2 vế của (V.14) sẽ được :

$$d(U - TS) = dF \leq -SdT - pdV + \delta A' \qquad (V.16)$$

Để chuyển sang hàm G = U – TS + pV, ta thêm vi phân d(pV) vào 2 vế của (V.16) :

$$d(U - TS + pV) = dG \leq -SdT + Vdp + \delta A' \qquad (V.17)$$

b) Nếu hệ không thực hiện công nào khác ngoài công chống áp suất, nghĩa là khi $\delta A' = 0$ thì những hệ thức trên trở thành :

$$dU \leq TdS - pdV \qquad (V.14a)$$

$$dH \leq TdS + Vdp \qquad (V.15a)$$

$$dF \leq -SdT - pdV \qquad (V.16a)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp \qquad (V.17a)$$

Trong mọi biểu thức đó, dấu đẳng thức (bất đẳng thức) ứng với quá trình thuận nghịch (không thuận nghịch).

Ghi chú : Danh từ thế nhiệt động không đạt lắm vì chữ "thế" thường chỉ một đại lượng cường độ, nhưng các hàm trên đều là đại lượng khuếch độ.

§2. ĐIỀU KIỆN TỰ DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH VÀ ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG TRONG HỆ NHIỆT ĐỘNG

Trong nhiệt động lực học, người ta thường xác định chiều của quá trình dựa vào tiêu chuẩn về tính không thuận nghịch (tính một chiều) của quá trình và xác định điều kiện cân bằng dựa vào tiêu chuẩn về tính thuận nghịch của quá trình.

1. Tiêu chuẩn dựa vào entrôpi

Nguyên lí II đã cung cấp tiêu chuẩn đầu tiên về chiều diễn biến của quá trình và về cân bằng trong *hệ cô lập*. Hệ cô lập là hệ có U và V không đổi. Entrôpi S của hệ cô lập chỉ có thể tăng đối với quá trình không thuận nghịch và không đổi đối với quá trình thuận nghịch.

Như vậy, trong hệ cô lập, quá trình chỉ có thể diễn ra tự nhiên theo chiều ứng với $(dS)_{U,V} > 0$. Khi quá trình không thuận nghịch đó dừng lại, entrôpi đạt được giá trị cực đại và hệ ở vào trạng thái cân bằng ứng với điều kiện : $dS_{U,V} = 0$ và $d^2S_{U,V} < 0$ tức là $S_{U,V} = max$.

Trong những điều kiện tồn tại khác của hệ, chiều của quá trình và điều kiện cân bằng được xác định dựa vào các thế nhiệt động.

2. Tiêu chuẩn dựa vào các thế nhiệt động

a) *Trường hợp hệ không thực hiện công có ích* ($\delta A' = 0$).

1) *Hệ ở T, p const* : Ta sử dụng hàm Gipxơ G mà độ biến thiên của nó, theo (V.17a) là $dG \leq -SdT + Vdp$. Vì $dT = 0$, $dp = 0$, nên $dG_{T,p} \leq 0$.

Vậy, đối với những hệ ở nhiệt độ và áp suất không đổi, quá trình chỉ có thể tự diễn ra theo chiều làm giảm hàm Gipxơ G của hệ, nghĩa là ứng với $dG_{T,p} < 0$.

Chừng nào quá trình không thuận nghịch đó còn diễn ra, hàm Gipxơ G còn giảm và khi quá trình đó dừng lại, hàm G đạt được giá trị cực tiểu và hệ ở vào trạng thái cân bằng ứng với điều kiện :

$$dG_{T,p} = 0 \text{ và } d^2G_{T,p} > 0 \text{ tức là } G_{T,p} = min$$

(min, chữ viết tắt của chữ La Tinh minimum = cực tiểu).

2) *Hệ ở T, V const* : Ta sử dụng hàm Hemhon F mà độ biến thiên của nó, theo (V.16a) là $dF \leq -SdT - pdV$, vì $dT = 0$ và $dV = 0$ nên $dF_{T,V} \leq 0$.

Như vậy đối với quá trình đẳng nhiệt, đẳng tích, quá trình chỉ có thể diễn ra tự nhiên theo chiều làm giảm hàm F, nghĩa là ứng với $dF_{T,V} < 0$ và khi quá trình dừng lại, hàm F đạt giá trị cực tiểu, tức là điều kiện cân bằng của hệ là :

$$dF_{T,V} = 0,\ d^2F_{T,V} > 0, \text{ tức là } F_{T,V} = min$$

3) *Hệ ở S và p const*. Từ (V.15a) suy ra điều kiện tự diễn biến của quá trình $dH_{S,p} < 0$ và điều kiện cân bằng của hệ :

$$dH_{S,p} = 0,\ d^2H_{S,p} > 0,\ \text{tức là}\ H_{S,p} = \min$$

4) *Hệ ở S và V const*. Từ (V.14a) suy ra điều kiện tự diễn biến của quá trình $dU_{S,v} < 0$ và điều kiện cân bằng của hệ :

$$dU_{S,V} = 0,\ d^2U_{S,V} > 0\ \text{tức là}\ U_{S,V} = \min$$

5) Nói chung, nếu gọi a và b là cặp tham số được giữ không đổi trong quá trình và Φ là thế nhiệt động tương ứng (U, H, F, G) thì quá trình chỉ có thể diễn ra tự nhiên theo chiều làm giảm Φ, tức là ứng với $d\Phi_{a,b} < 0$..

Còn điều kiện cân bằng của hệ là

$$d\Phi_{a,b} = 0,\ d^2\Phi_{a,b} > 0,\ \text{tức là}\ \Phi_{a,b} = \min$$

6) *Một cách định nghĩa khác về thế nhiệt động*. Từ sự khảo sát trên có thể định nghĩa thế nhiệt động như sau :

Thế nhiệt động là những hàm trạng thái của hệ có khuynh hướng tiến tới giá trị cực tiểu khi quá trình trong hệ diễn ra trong những điều kiện xác định.

b) *Trường hợp hệ có khả năng thực hiện công có ích* ($\delta A' \neq 0$).

1) Khi đó, nếu *quá trình là thuận nghịch* thì $\delta A' = \delta A'_{max}$. Trong điều kiện này, vấn đề chiều của quá trình không đặt ra bởi vì đối với quá trình thuận nghịch, khả năng diễn biến của quá trình theo chiều thuận hay theo chiều nghịch là như nhau. Khi chỉ làm thay đổi vô cùng ít những điều kiện cân bằng thì quá trình có thể đảo từ chiều này sang chiều kia. Tính hai chiều là đặc trưng của quá trình thuận nghịch.

Khi đó biến thiên của những thế nhiệt động U, H, F và G không dùng để xác định chiều của quá trình mà để xác định công có ích cực đại do hệ thực hiện trong quá trình. Thực vậy, đối với hệ có thực hiện công $\delta A'_{max}$ trong những quá trình thuận nghịch, ta sử dụng những hệ thức từ (V.14) đến (V.17) và dùng dấu đẳng thức. Thí dụ :

$$dG = -SdT + Vdp + \delta A'_{max}$$

Khi $dT = 0$, $dp = 0$ ta có $dG_{T,p} = (\delta A'_{max})_{T,p}$. $(\delta A'_{max})_{T,p}$ là công có ích do hệ sinh ra, nên theo quy ước $\delta A'_{max}$ âm.

2) *Nếu quá trình là không thuận nghịch*, vấn đề chiều của quá trình mới đặt ra bởi vì quá trình không thuận nghịch bao giờ cũng chỉ có thể tự diễn ra theo một chiều hoàn toàn xác định. Đối với quá trình không thuận nghịch

$$|\delta A'| \le |\delta A'_{max}|$$

Quá trình có thể là không thuận nghịch ở mức có thực hiện một công $\delta A'$ nào đó bé hơn $\delta A'_{max}$ hoặc cũng có thể là không thuận nghịch tới mức $\delta A' = 0$ (nghĩa là công $\delta A'$ có khả năng về nguyên tắc thì ở đây không có điều kiện thực hiện). Tuy nhiên, quá trình vẫn diễn ra tự nhiên theo một chiều xác định dù rằng nó diễn ra không thuận nghịch ở mức $\delta A' \ne 0$ hoặc không thuận nghịch tới mức $\delta A' = 0$.

Từ đó suy ra rằng đối với hệ có khả năng về nguyên tắc thực hiện công có ích $\delta A'$ cho bên ngoài, ta vẫn có thể tìm ra tiêu chuẩn về chiều tự diễn biến của quá trình trong hệ đó và điều kiện cân bằng của hệ bằng cách khảo sát những tiêu chuẩn đó khi $\delta A' = 0$, tức là lại sử dụng những tiêu chuẩn đã xét ở trên. Cách tiến hành như sau. Có thể biểu thị công $\delta A'$ dưới dạng :

$$\delta A' = Y_1dX_1 + Y_2dX_2 + ... = \Sigma Y_idX_i$$

ở đây Y_i là những thừa số cường độ (thí dụ sđđ E của pin điện) và X_i là thừa số khuếch độ (thí dụ điện tích q do pin điện xuất ra cho bên ngoài).

Để xác định chiều của quá trình và điều kiện cân bằng, ta phải giữ cố định không những cặp tham số a, b tương ứng với thế nhiệt động khảo sát mà cả những đại lượng X_i (tức là $dX_1 = 0$, $dX_2 = 0$ ...) làm cho $\delta A' = 0$. Khi đó theo những hệ thức từ (V.14) đến (V.17) quá trình chỉ có thể diễn ra tự nhiên theo chiều làm giảm thế nhiệt động Φ (U, H, F hoặc G) nghĩa là ứng với điều kiện :

$$d\Phi_{a,b,X_1,X_2} ... < 0$$

Còn điều kiện cân bằng là :

$$d\Phi_{a,b,X_1,X_2}, ... = 0 \; ; \; d^2\Phi_{a,b,X_1,X_2} ... > 0$$

tức là $\Phi_{a,b,X_1,X_2}, ... = min$

Thí dụ nếu Φ là hàm Gípxơ G thì (V.17) có thể viết :

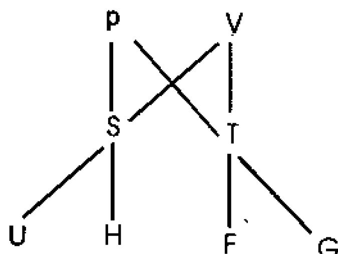
$$dG \le -SdT + Vdp + (Y_1dX_1 + Y_2dX_2 + ...)$$

Khi $dT = 0$, $dp = 0$, $dX_1 = 0$, $dX_2 = 0$, ..., thì rõ ràng là :

$$dG_{T,p,X_1,X_2}, ... \le 0$$

Trong trường hợp này, cũng như trong những trường hợp khác tương tự, dấu bất đẳng thức xác định chiều của quá trình, còn dấu đẳng thức xác định điều kiện cân bằng. Khi có cân bằng thì hàm $G_{T,p,x_1,x_2,...} = \min$.

Ghi chú. Sơ đồ V-1 cung cấp một phương tiện để dễ nhớ những hệ thức đã thiết lập ở trên. Trước hết cần nhớ cấu tạo của sơ đồ. Hàng trên ghi p và V (p đứng trước V trong bảng chữ cái). Hàng thứ hai ghi S và T (S cũng đứng trước T trong bảng chữ cái). Hàng thứ ba ghi các hàm U, H, F, G. Sau đó nối liền 3 đại lượng bằng những đường thẳng như trên sơ đồ V-1. Giả thử muốn biểu thị dU qua những biến S và V. Đi kèm với S có T ở bên phải nó : ta quy ước lấy với dấu + khi ở bên phải và viết + TdS, đi kèm với V có p ở bên trái nó, ta quy ước lấy với dấu – khi ở bên trái và viết – pdV. Sau dU đặt dấu ≤ sẽ được :



Hình V–1. Sơ đồ liên hệ các hàm nhiệt động

$$dU \le TdS - pdV$$

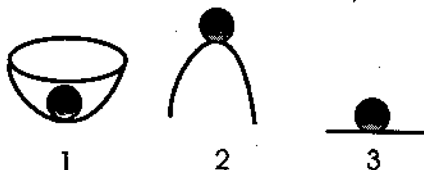
Thí dụ khác : Muốn biểu thị dG qua dT và dp, cũng làm như trên sẽ được :

$$dG \le -SdT + Vdp$$

§3. CÂN BẰNG BỀN VÀ KHÔNG BỀN. NGUYÊN LÍ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG

1. Cân bằng bền và không bền

Trong cơ học người ta phân biệt những trạng thái cân bằng 1) *bền* ; 2) *không bền* và 3) *phiếm định*, tùy theo khi bị đẩy nhẹ ra khỏi vị trí cân bằng bởi một lực bên ngoài nào đó thì hệ cơ học có xu hướng 1) trở về trạng thái đầu, 2) đi xa khỏi trạng thái đó, 3) vẫn ở vào trạng thái bị đẩy khi lực bên ngoài ngừng tác dụng. (Hình V–2). Cũng tương tự như vậy, trạng thái cân bằng nhiệt động có nhiều dạng. Dạng đáng chú ý trước tiên là cân bằng bền.



Hình V – 2. Các dạng cân bằng cơ học : 1) bền, 2) không bền, 3) phiếm định

1) *Cân bằng bền. Trong cân bằng bền, bất cứ trạng thái nào khác gần nó, cũng đều là những trạng thái kém bền hơn.* Muốn đi từ trạng thái cân bằng bền sang trạng thái khác gần nó, bao giờ cũng phải tiêu thụ công lấy từ ngoài. Cân bằng bền còn gọi là *cân bằng thực*.

Đối với cân bằng bền, mỗi tác dụng vô cùng nhỏ chỉ có thể gây ra những biến thiên vô cùng nhỏ trong trạng thái của hệ. *Nó không thể gây ra những quá trình không thuận nghịch.* Khi tác dụng ấy chấm dứt, hệ có xu hướng trở về trạng thái cũ. Cân bằng bền đặc trưng ở chỗ là về nguyên tắc có thể đi tới nó *từ hai chiều ngược nhau*.

Theo quan điểm thống kê, trạng thái cân bằng bền là *trạng thái có nhiều xác suất nhất*.

Về ý nghĩa vật lí, cân bằng bền là *cân bằng động*. Cân bằng được thiết lập, không phải vì không có quá trình hoặc vì quá trình dừng lại mà là do quá trình diễn ra đồng thời theo cả hai chiều ngược nhau với tốc độ bằng nhau.

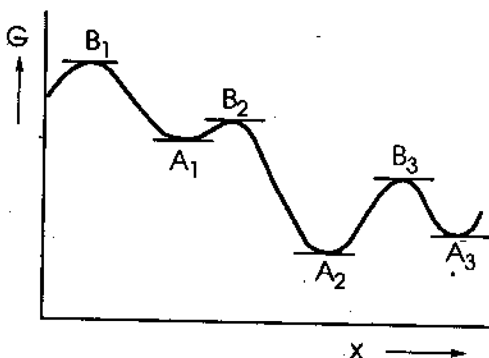
Thí dụ trong sự bay hơi của chất lỏng trong một bình kín, cân bằng bền được thiết lập khi số phân tử từ chất lỏng bay thành hơi bằng số phân tử từ hơi ngưng tụ thành chất lỏng trong cùng đơn vị thời gian. Khi đó hơi là *bão hòa*.

Cân bằng trong các phản ứng hóa học cũng có tính chất động như thế.

2) *Điều kiện cân bằng bền và không bền.* Cân bằng bền ứng với cực trị của những hàm nhiệt động tương ứng (cực đại của S ở U, V const, cực tiểu của G ở T, p const, v.v...).

Giả thử đường cong ở hình V–3 biểu thị sự phụ thuộc của hàm G vào những biến thiên nào đó trong điều kiện tồn tại của hệ. Điều kiện $dG = 0$ được thỏa mãn ở mọi điểm cực đại và cực tiểu. Sự khác nhau giữa những điểm này là do vi phân cấp 2 quyết định, vi phân này phải là dương ở mọi điểm cực tiểu ($d^2G > 0$) và là âm ở mọi điểm cực đại ($d^2G < 0$).

Về mặt vật lí, sự khác nhau đó ứng với sự khác nhau trong tính chất của cân bằng. Đối với trường hợp đang xét, cân bằng bền ứng với những điểm cực tiểu của đường biểu diễn G, còn cân bằng không bền ứng với những điểm cực đại.



Hình V–3. Biến thiên của hàm Gipxơ G trong một hệ nào đó

Những điểm cực tiểu (A_1, A_2, A_3) ứng với những *cân bằng bền* bởi vì mọi chuyển dời nhỏ khỏi những điểm ấy đều ứng với sự tăng hàm G, nghĩa là đòi hỏi phải tiêu thụ công từ ngoài. Khi tác dụng chấm dứt thì hệ có xu hướng trở về trạng thái cũ vì điều này ứng với sự giảm hàm G.

Những điểm cực đại (B_1, B_2, B_3) ứng với những *cân bằng không bền* bởi vì mọi tác dụng vô cùng nhỏ làm chệch cân bằng ra khỏi những điểm ấy đều có thể gây ra những quá trình không thuận nghịch đưa hệ xa trạng thái cũ, những quá trình này có kèm sự giảm của hàm G.

Đối với những hàm nhiệt động khác, cách lí luận cũng tương tự như đối với hàm G.

3) *Mức độ bền của những trạng thái cân bằng.* Độ bền khác nhau của những trạng thái cân bằng nhiệt động ứng với những mức vị trí của những điểm cực tiểu trên đường cong hình V–3. Trạng thái ứng với vị trí thấp nhất của cực tiểu (điểm A_2) sẽ là trạng thái nhiệt động bền nhất (cực tiểu tuyệt đối) trong những điều kiện tồn tại đã cho của hệ. Ở những cực tiểu A_1 và A_3, hệ cũng ở vào *trạng thái cân bằng bền*, nhưng kém bền hơn so với A_2.

Người ta gọi *trạng thái giới ẩn* là những trạng thái có độ bền tương đối bé (thí dụ cực tiểu A_1 kém rõ rệt và ở vị trí cao nhất trên hình V–3). Thí dụ điển hình về trạng thái giới ẩn là trạng thái của hơi quá bão hòa, của dung dịch quá bão hòa, của chất lỏng chậm đông, v.v... Những tác dụng nhỏ đã có thể gây ra những biến hóa hữu hạn làm chuyển hệ sang những trạng thái bền hơn. Thí dụ có thể khơi mào sự kết tinh của chất tan trong dung dịch quá bão hòa bằng cách thêm vào dung dịch vài tinh thể nhỏ của chất tan.

2. Nguyên lí chuyển dịch cân bằng

Một hệ ở trạng thái cân bằng bền nếu chịu một tác dụng từ ngoài làm thay đổi một điều kiện nào đó trong các điều kiện quy định vị trí của cân bằng thì hệ sẽ chuyển sang trạng thái nào làm yếu ảnh hưởng của tác dụng gây ra và vị trí của cân bằng sẽ chuyển dịch sang chiều đó.

Đó là nội dung của *nguyên lí chuyển dịch cân bằng*, thường gọi là *nguyên lí Lơ Satơliê* (Le Châtelier, 1884) – *Braun*(1) (1886). Nó áp dụng cho mọi cân bằng lí hóa bất kì (dĩ nhiên chỉ đối với cân bằng thực).

Trong tuyệt đại đa số trường hợp, tác dụng bên ngoài có thể thực hiện bằng cách cung cấp (hoặc lấy bớt) năng lượng dưới dạng nhiệt, bằng cách nén (tăng áp suất) hoặc làm nở hệ (giảm áp suất), bằng cách thêm (hoặc bớt) một hay nhiều chất nào đó. Ở đây chỉ xét ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ và áp suất là hai yếu tố vật lí quan trọng nhất quy định vị trí của cân bằng.

a) *Ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ.* **Khi một hệ đang cân bằng, nếu làm tăng nhiệt độ (bằng cách đun nóng, nghĩa là cung nhiệt cho hệ) mà không làm thay đổi áp suất hoặc thể tích, cân bằng sẽ chuyển dịch sang chiều thu nhiệt. Trái lại, nếu làm hạ nhiệt độ, cân bằng sẽ chuyển dịch sang phía tỏa nhiệt.**

Thí dụ 1. Sự tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2 là một phản ứng tỏa nhiệt (không mạnh lắm) :



$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3 \qquad \Delta H = -92{,}3 \text{ kJ}$$

Phản ứng nghịch dĩ nhiên là thu nhiệt. Như vậy sự tăng nhiệt độ không có lợi cho sự điều chế NH_3 vì cân bằng sẽ chuyển dịch sang phía thu nhiệt, tức là một ít NH_3 sẽ phân li thành N_2 và H_2. Muốn điều chế có lợi NH_3 cần hạ thấp nhiệt độ. Vấn đề trong thực tế sản xuất là phải xác định nhiệt độ nào đủ thấp mà không làm giảm tốc độ của phản ứng dưới mức cần thiết (đối với NH_3, người ta thường tiến hành ở 400 – 500° C).

Vì sự tăng T có lợi cho những phản ứng thu nhiệt cho nên những chất hình thành với sự thu nhiệt là những chất bền ở nhiệt độ cao còn những chất hình thành với sự tỏa nhiệt là những chất bền ở nhiệt độ thấp.

---

(1) Braun đọc là Bờ–ra–un.

Thí dụ 2. Bây giờ xét một cân bằng vật lí. Giả thử một chất rắn cân bằng với dung dịch bão hòa của nó trong một dung môi nào đó. Một sự tăng nhiệt độ bắt buộc phải gây ra sự hòa tan thêm một lượng nào đó của chất rắn nếu sự hòa tan hấp thụ nhiệt, trong trường hợp này, sự hòa tan tăng theo nhiệt độ. Trái lại, sự hòa tan sẽ giảm khi T tăng nếu sự hòa tan là tỏa nhiệt.

b) *Ảnh hưởng của sự thay đổi áp suất* : Ở nhiệt độ không đổi, sự tăng áp suất của một hệ cân bằng sẽ gây ra quá trình nào, nếu xảy ra một mình ở nhiệt độ và áp suất không đổi sẽ làm giảm thể tích của hệ, và như vậy là chống lại biến thiên của áp suất tác dụng lên hệ. Sự hạ áp suất sẽ tác dụng theo chiều ngược lại.

Khi áp suất thay đổi, vị trí của cân bằng sẽ chuyển dịch càng mạnh nếu sự giảm thể tích kèm theo quá trình càng lớn. Trong những quá trình mà sự thay đổi thể tích không đáng kể, cân bằng chỉ chuyển dịch ít khi áp suất thay đổi.

Đối với trường hợp các *phản ứng hóa học ở thể khí*, nguyên lí Lơ Satơliê có thể phát biểu :

Ở nhiệt độ không đổi, cân bằng sẽ chuyển dịch sang chiều làm giảm số mol khí nếu ta làm tăng áp suất và sang chiều làm tăng số mol khí nếu ta làm hạ áp suất.

Thí dụ 3 : Trở lại phản ứng tổng hợp NH_3 :



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Số mol khí là 4 ở vế đầu và là 2 ở vế cuối. Do đó sự tăng áp suất sẽ có lợi cho phản ứng điều chế NH_3 vì phản ứng này làm giảm số mol khí.

Thí dụ 4. Hai pha rắn và lỏng của cùng một chất nằm cân bằng ở nhiệt độ nóng chảy. Sự tăng áp suất sẽ gây ra quá trình làm giảm thể tích. Nếu là nước đá thì thể tích riêng của nước đá lớn hơn của nước lỏng. Vậy sự tăng áp suất sẽ làm chảy nước đá.

Trái lại, nếu như trong trường hợp chung, thể tích riêng của một chất ở thể rắn bé hơn của chất đó ở thể lỏng thì sự tăng áp suất sẽ làm lợi cho quá trình đông đặc.

§4. HÀM ĐẶC TRƯNG
PHƯƠNG TRÌNH GIPXƠ – HEMHON

1. Định nghĩa

Hàm trạng thái đặc trưng là những hàm mà qua nó và qua những đạo hàm riêng các cấp của nó lấy theo những biến tương ứng thì có thể biểu thị ở dạng rõ ràng mọi thuộc tính nhiệt động của hệ cân bằng.

Bốn thế nhiệt động U, H, F, G chính là những hàm trạng thái đặc trưng được dùng rộng rãi, nhất là hai hàm F và G. Tuy nhiên không phải trong bất kì điều kiện nào chúng cũng là hàm đặc trưng. Nếu quá trình xảy ra mà không có sự thay đổi thành phần của hệ, thì chúng sẽ chỉ là hàm đặc trưng khi những biến tương ứng được chọn như sau :

$$U = U(S, V),\ H = H(S, p),\ F = F(T, V),\ G = G(T,p)$$

Những biến đó gọi là *biến tự nhiên* của hàm đặc trưng, thí dụ T và p là những biến tự nhiên của hàm Gipxơ G ; T và V là những biến tự nhiên của hàm Hemhon F, v.v... Với những biến khác thì những hàm đó không còn là hàm đặc trưng vì khi đó chúng sẽ cho biểu thức đối với nhiều thuộc tính nhiệt động của hệ ở dạng không rõ ràng.

Sơ đồ V–1 giúp dễ nhớ những hàm đặc trưng và những biến tương ứng. Đặc biệt, một đại lượng bất kì trong 3 đại lượng nối liền vào nhau bằng một đường thẳng trong sơ đồ hình V-1, đều có thể là hàm đặc trưng, khi hai đại lượng kia được chọn làm biến độc lập. Thí dụ, hàm entrôpi S có thể làm hàm đặc trưng khi chọn U và V làm biến độc lập hoặc khi chọn H và p làm biến độc lập.

Sau đây ta sẽ chỉ nghiên cứu điển hình hàm đặc trưng G = G(T,p). Đối với các hàm đặc trưng khác, cách nghiên cứu cũng tương tự.

2. Hàm đặc trưng G = G(T,p)

Theo (V.17a) đối với hệ cân bằng, ta lấy dấu đẳng thức

$$dG = -SdT + Vdp$$

Từ đó :
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ và } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (V.18)$$

Như thế là đã tính được S và V của hệ qua những đạo hàm riêng cấp một của G theo các biến T và p của nó. Ta tiếp tục tính những đại lượng nhiệt động khác của hệ như U, H, F, C_p qua G và những đạo hàm của G dựa vào (V.18).

$$U = F + TS = G - pV + TS = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (V.19)$$

(V.19) là một phương trình quan trọng gọi là *phương trình Gipxơ–Hemhon*, sẽ nghiên cứu sau. Ngoài ra :

$$F = G - pV = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \qquad (V.20)$$

Tóm lại, khi đã cho hàm G = G(T,p) thì từ G và những đạo hàm các cấp của G theo T hoặc p có thể tính được các đại lượng nhiệt động khác của hệ. Vì thế, hàm G = G(T,p) mới gọi là một hàm đặc trưng của hệ.

3. Phương trình Gipxơ – Hemhon hay phương trình công cực đại

a) Phương trình Gipxơ – Hemhon (V.19) có thể viết :

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (V.19a)$$

Đối với hai trạng thái khác nhau của hệ ở cùng T và p, ta có :

$$G_1 = H_1 + T\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(trạng thái đầu)}$$

$$G_2 = H_2 + T\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(trạng thái cuối)}$$

Từ đó phương trình Gipxơ – Hemhon thường được dùng dưới dạng :

$$\boxed{\Delta G_{T,p} = \Delta H_{T,p} + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p} \qquad \text{(V.21)}$$

ở đây :

$$\Delta G_{T,p} = G_2 - G_1 \ , \ \Delta H_{T,p} = H_2 - H_1$$

và :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p = -(S_2 - S_1) = -\Delta S_{T,p}$$

Nhưng :

$-\Delta G_{T,p} = -(A'_{max})_{T,p}$; $\Delta H_{T,p} = (Q_p)_{ktn}$. Đối với phản ứng hóa học, $(A'_{max})_{T,p}$ thường chỉ kí hiệu đơn giản là A'_p. Vậy, (V.21) sẽ có dạng :

$$\boxed{A'_p = (Q_p)_{ktn} + T\left(\frac{\delta A'}{\partial T}\right)_p} \qquad \text{(V.22)}$$

Dưới dạng này, phương trình Gipxơ – Hemhon gọi là *phương trình công (có ích) cực đại.*

Chú ý rằng (V.21) tương đương với biểu thức sau :

$$\Delta G_{T,p} = \Delta H_{T,p} - T\Delta S_{T,p}$$

Nhưng $T\Delta S_{T,p} = (Q_p)_{tn}$ vậy :

$$\boxed{\Delta G_{T,p} = A'_p = (Q_p)_{ktn} - (Q_p)_{tn}} \qquad \text{(V.23)}$$

b) Phương trình Gipxơ – Hemhon (V.19a) còn được dùng để biểu thị đạo hàm riêng của hàm (G/T) theo T :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$

Từ (V.19a) suy ra :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}$$

Đưa biểu thức này vào hệ thức trên sẽ được phương trình Gipxơ Hemhon dạng :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}} \qquad (V.24)$$

hoặc :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H_{T,p}}{T^2} = \frac{(Q_p)_{ktn}}{T^2} \qquad (V.25)$$

Ghi chú : Một cách hoàn toàn tương tự, cũng có thể thiết lập những dạng khác nhau của phương trình Gipxơ – Hemhon đối với hàm Hemhon F = U – TS :

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (V.26)$$

$$\Delta F_{T,V} = \Delta U_{T,V} + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \qquad (V.27)$$

$$A_v = (Q_v)_{ktn} + T\left(\frac{\delta A}{\partial T}\right)_v \qquad (V.28)$$

Trong (V.28) $A_v = (A_{max})_{T,V} = (A'_{max})_{T,V} = \Delta F_{T,V}$

$$\Delta F_{T,V} = A_v = (Q_v)_{ktn} - (Q_v)_{tn} \qquad (V.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = -\frac{U}{T^2} \qquad (V.30)$$

Từ đó :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)_v = -\frac{\Delta U_{T,V}}{T^2} = -\frac{(Q_v)_{ktn}}{T^2} \qquad (V.31)$$

§5. BIẾN THIÊN CỦA MỘT SỐ HÀM NHIỆT ĐỘNG THEO p, V, T

1. Biến thiên của entrôpi S theo p, V, T

Nếu dz = Mdx + Ndy là vi phân toàn phần thì M và N phải thỏa mãn điều kiện :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

Áp dụng định lí toán học đó lần lượt cho dU, dH, dF và dG là những vi phân toàn phần ta sẽ được :

a) Từ dU = TdS – pdV, suy ra :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \text{ hoặc } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \qquad (V.32)$$

b) Từ dH = TdS + Vdp suy ra :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \text{ hoặc } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \qquad (V.33)$$

c) Từ dF = – SdT – pdV suy ra :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad (V.34)$$

d) Từ dG = – SdT + Vdp suy ra :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (V.35)$$

Bằng cách như vậy, ta đã chuyển được những biểu thức như $(\partial S/\partial V)_T$, $(\partial S/\partial p)_T$ v.v... là những đại lượng không đo trực tiếp được thành những đại lượng có thể đo trực tiếp, thí dụ $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$.

e) Ta tiếp tục tìm thêm sự phụ thuộc của S theo T. Từ :

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \text{ và } C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

Suy ra :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \text{ và } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \qquad \text{(V.36)}$$

2. Biến thiên của U và H theo p, V

a) ***Biến thiên của U theo V*** : Từ dU = TdS – pdV, chia 2 vế với dV ở T = const, được :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Nhưng, theo (V.34), $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$, vậy :

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p} \qquad \text{(V.37)}$$

Phương trình này quan trọng ở chỗ nó thiết lập sự liên hệ giữa phương trình trạng thái f(p, V, T) = 0 với phương trình U = U(V,T).

Thí dụ, từ phương trình trạng thái của khí lí tưởng pV = RT (đối với 1 mol) suy ra rằng khí lí tưởng bắt buộc phải tuân theo định luật Gay Luytxăc – Jun. Thực vậy, từ pV = RT suy ra $(\partial p/\partial T)_V = R/V$, do đó :

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V} = p \text{ và } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

nghĩa là ở T = const, nội năng của khí lí tưởng không thay đổi, không phụ thuộc vào thể tích (và do đó cũng không phụ thuộc vào áp suất).

Vì $(\partial U/\partial V)_T$ là *áp suất nội* nên cũng có thể nói áp suất nội của khí lí tưởng bằng không (đây cũng là một cách phát biểu định luật Gay Luytxăc – Jun).

b) *Biến thiên của H theo p.* Cũng tiến hành như đã làm đối với U, sẽ được :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (V.38)$$

đây là một phương trình cùng loại với (V.37). Nó cho phép suy ra dễ dàng $(\partial H/\partial p)_T = 0$ đối với khí lí tưởng : *entanpi H của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào T, không phụ thuộc vào p hay V.*

§6. BIẾN THIÊN CỦA NHỮNG HÀM NHIỆT ĐỘNG THEO THÀNH PHẦN CỦA HỆ. THẾ HÓA HỌC

1. Mở đầu

Những hệ thức đã thiết lập ở trên chỉ áp dụng cho những pha, những hệ đồng thể có thành phần không đổi. Khi đó những hàm nhiệt động là hàm chỉ của một số ít biến độc lập, thường là hai. Thí dụ U = U(S,V) và vi phân toàn phần của U là :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Nhưng : $dU = TdS - pdV$

Từ đó : $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ và $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$

Bây giờ ta xét những pha (hệ đồng thể) có số mol thay đổi (quá trình chuyển pha, phản ứng hóa học, nhiều quá trình trong dung dịch v.v...). Trong trường hợp này, thành phần của pha trở thành những biến mới và những đại lượng nhiệt động của pha là hàm không những của những biến độc lập vốn có của chúng mà cả của những số mol n_1, n_2, ..., n_i,..., của các chất 1,2,..., i,... có mặt trong pha, thí dụ :

$$U = U(S, V, n_1, n_2, ..., n_i, ...)$$

Từ đó suy ra vi phân toàn phần của U :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \sum\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i$$

Chỉ số N ở chân có nghĩa là thành phần của pha không đổi (tức là số mol n_1, n_2, ... của tất cả mọi chất của pha không đổi), chỉ số n_j ở chân có nghĩa là số mol của các chất không đổi, trừ chất i đang xét. Với quy ước đó thì :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V} = T \text{ và } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S} = -p$$

Vậy :

$$dU = TdS - pdV + \sum\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i \qquad (V.39)$$

2. Định nghĩa và ý nghĩa của thế hóa học

Năm 1875, Gipxơ đưa ra khái niệm *thế hóa học* định nghĩa bằng hệ thức :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \qquad (V.40)$$

Theo định nghĩa trên có thể nói thế hóa học μ_i của chất i biểu thị độ tăng nội năng của pha khảo sát khi thêm 1 mol chất i vào một lượng rất lớn của pha đó ở S, V const. Lượng rất lớn ở đây là lượng sao cho khi thêm vào đó 1 mol i thì biến thiên về thành phần của các chất khác có thể coi như không đáng kể, cả S và V của pha đó cũng thực tế là không đổi.

Cũng có thể nói thế hóa học μ_i biểu thị độ tăng nội năng U khi thêm một lượng vô cùng nhỏ dn_i mol của chất i vào một lượng hữu hạn của pha có thành phần đã cho ở S, V const rồi sau đó quy về 1 mol chất i.

3. Những định nghĩa khác, tương đương về thế hóa học

Kết hợp (V.39) với (V.40) ta được :

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \qquad (V.41)$$

a) Từ (V.41) ta dùng phép biến đổi Lơgiăngđrơ thêm vi phân của pV, tức là d(pV) = pdV + Vdp vào 2 vế của (V.41) sẽ được :

$$d(U + pV) = dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \qquad (V.42)$$

Từ đó suy ra :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} \qquad (V.43)$$

b) Nếu thêm −d(TS) = −TdS − SdT vào 2 vế của (V.41) sẽ được :

$$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \qquad (V.44)$$

Từ đó :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \qquad (V.45)$$

c) Cuối cùng, nếu thêm d(pV) vào 2 vế của (V.44) sẽ được :

$$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \qquad (V.46)$$

Từ đó :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \overline{G}_i \qquad (V.47)$$

$\overline{G}_i$ gọi là giá trị mol riêng phần của hàm Gipxơ G đối với chất i (về đại lượng mol riêng phần, xem thêm Ch. VII, §3).

d) Như vậy thế hóa học của một chất i có thể định nghĩa bằng một trong 4 hệ thức sau :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} =$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \overline{G}_i \qquad (V.48)$$

Những hệ thức này là hoàn toàn tương đương nhau. Bởi vì đa số những quá trình có liên quan với sự thay đổi thành phần của hệ được tiến hành hoặc được nghiên cứu ở p,T const cho nên thế hóa học thường được định nghĩa bằng biểu thức cuối.

4. Thuộc tính của thế hóa học

a) Trước hết cần nhắc một luận điểm toán học về *hàm thuần nhất*. Hàm f $(x_1, x_2, ...)$ gọi là *thuần nhất bậc m* đối với $x_1, x_2, ...$ nếu :

$$f(kx_1, kx_2, ...) = k^m f(x_1, x_2 ...) \qquad (V.49)$$

Đối với hàm thuần nhất bậc m, giải tích toán học thiết lập định lí Ơle[1] sau :

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + ... = \Sigma x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf \qquad (V.50)$$

b) Những hàm nhiệt động U, H, F, G đều là những đại lượng khuếch độ, tức là giá trị của chúng đối với một pha có thành phần đã cho tỉ lệ với khối lượng của pha đó. Đặc biệt, ở T, p const, hàm G của một pha phụ thuộc vào số mol $n_1, n_2, ...$, của các chất chứa trong pha đó, $G = G(n_1, n_2, ...)$. Nếu lượng mỗi chất đều nhất loạt tăng lên k lần do đó khối lượng chung của pha tăng k lần thì dĩ nhiên giá trị của G đối với toàn bộ pha cũng tăng k lần :

$$G(kn_1, kn_2 ...) = kG(n_1, n_2, ...)$$

Vậy G là một hàm thuần nhất bậc nhất của những số mol của các chất. Áp dụng định lí Ơle cho hàm G, ta được :

$$G = n_1 \frac{\partial G}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial G}{\partial n_2} + ...$$

tức là ở T, p const :

$$\boxed{G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + ... = \Sigma n_i\mu_i} \qquad \text{(T, p const)} \quad (V.51)$$

c) Nếu hệ chỉ chứa có một chất i duy nhất thì (V.51) trở thành $G = n_i\mu_i$ do đó $\mu_i = G/n_i$. Như vậy đối với pha là một chất nguyên chất i thì hóa thế μ_i không gì khác là giá trị của hàm Gipxơ G đối với 1 mol chất i đó.

---

(1) Thí dụ có thể xem chứng minh trong Giáo trình giản yếu Giải tích toán học của A. Ia. Khinchin, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 1964, tập III, tr.31.

Ghi chú. Mọi đại lượng khuếch độ quy về 1 đơn vị khối lượng (mol hay gam) đều trở thành đại lượng cường độ, do đó *thế hóa học là đại lượng cường độ*, chẳng khác gì thể tích là đại lượng khuếch độ, nhưng thể tích riêng hay thể tích mol là đại lượng cường độ.

d) Ở T và p const, sự vi phân p. tr. (V.51) cho :

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + ... + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + ...$$

$$= \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

Nếu so sánh biểu thức này với (V.46) ở T, p const sẽ được :

$$\boxed{\sum n_i d\mu_i = 0} \qquad \text{(T, p const)} \qquad \text{(V.52)}$$

(V.52) là *hệ thức Gipxơ – Đuhem*, quan trọng trong nhiệt động lực học về dung dịch. Đặc biệt đối với hệ chỉ có hai cấu tử, hệ thức Gipxơ – Đuhem có dạng :

$$\left.\begin{aligned} & n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \\ \text{hoặc} \quad & d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(V.53)}$$

5. Điều kiện tự diễn biến của quá trình và điều kiện cân bằng trong hệ có số mol thay đổi

Ở T và p const, (V.46) có dạng :

$$dG_{T,P} = \sum \mu_i dn_i$$

Vì quá trình chỉ có thể tự diễn ra theo chiều làm giảm G cho nên điều kiện tự diễn biến của quá trình là :

$$\sum \mu_i dn_i < 0 \qquad \text{(T, p const)} \qquad \text{(V.54)}$$

Khi quá trình dừng lại, $dG_{T,P} = 0$ và điều kiện cân bằng là :

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \qquad \text{(T, p const)} \qquad \text{(V.55)}$$

6. Điều kiện cân bằng trong hệ dị thể

Khi có cân bằng giữa 2 pha của một hệ dị thể thì :

1. Nhiệt độ 2 pha phải bằng nhau ;

2. Áp suất 2 pha cũng phải bằng nhau ;

3. Thế hóa học của mỗi cấu tử i trong 2 pha phải bằng nhau.

Chứng minh. Ta thừa nhận 2 luận điểm đầu và chỉ chứng minh luận điểm thứ ba.

Ở T, p const, nếu có dn_i mol cấu tử i chuyển từ pha (') sang pha (") thì điều kiện cân bằng là :

$$dG = dG' + dG'' = 0$$

Nhưng dG có dạng $dG = -SdT + Vdp + \mu_i dn_i$

Ở T, p const, $dG = \mu_i dn_i$. Do đó đối với pha (') :

$$dG' = \mu_i' dn_i' = -\mu_i' dn_i \text{ vì } dn_i' = -dn_i$$

và đối với pha (") :

$$dG'' = \mu_i'' dn_i'' = \mu_i'' dn_i \text{ vì } dn_i'' = +dn_i \text{, vậy :}$$

$$dG = dG' + dG'' = (\mu_i'' - \mu_i')dn_i = 0$$

Từ đó suy ra :

$$\mu_i' = \mu_i''$$

nghĩa là khi có cân bằng, thế hóa học của mỗi cấu tử i trong cả 2 pha phải bằng nhau.

Ghi chú. Khi chưa có cân bằng thì có thể tìm thấy điều kiện tự diễn biến của quá trình trong hệ dị thể như sau :

Ở T, p const, $dG = dG' + dG'' < 0$, nghĩa là :

$$(\mu_i'' - \mu_i')dn_i < 0$$

Từ đó suy ra $\mu_i' > \mu_i''$, nghĩa là *cấu tử i sẽ chuyển tự nhiên từ pha mà ở đó thế hóa học của nó có giá trị lớn sang pha mà ở đó thế hóa học của nó có giá trị bé.* Quá trình sẽ dừng lại khi nào thế hóa học của nó ở cả 2 pha trở thành bằng nhau.

Như vậy *cũng như đối với nhiệt độ và áp suất, quá trình sẽ diễn ra tự nhiên theo chiều làm san bằng thế hóa học.* Đây là một ý nghĩa vật lí sâu sắc của khái niệm thế hóa học.

CHƯƠNG VI

HỆ MỘT CẤU TỬ

A – HỆ MỘT CẤU TỬ ĐỒNG THỂ

§1. KHÍ LÍ TƯỞNG

1. Phương trình trạng thái : $pV = RT$ (đối với 1 mol) (VI.1)

2. Nội năng : $U = U_o + \int C_v dT$ (VI.2)

3. Entanpi : $H = U + pV = U + RT = U_o + \int (C_v + R)dT$ (VI.3)

$H = U_o + \int C_p dT$

4. Entrôpi : Đối với 1 mol khí lí tưởng trong quá trình thuận nghịch :

$$\delta Q = C_v dT + RT\frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

$$S = S'_o + R\ln V + \int C_V\frac{dT}{T} \quad \text{(VI.4)}$$

$$S = S'_o + R\ln V + C_V \ln T \text{ (nếu } C_V = \text{const)} \quad \text{(VI.4a)}$$

S'_o là hằng số tích phân. Vì $V = RT/p$ nên cũng có thể viết :

$$S = S'_o + R\ln R + R\ln T - R\ln p + \int (C_p - R)\frac{dT}{T}$$

hoặc :

$$S = S_o - R\ln p + \int C_p\frac{dT}{T} \quad \text{(VI.5)}$$

$$S = S_o - R\ln p + C_p \ln T \text{ (nếu } C_p = \text{const)} \quad \text{(VI.5a)}$$

ở đây $S_o = S'_o + R\ln R$

(VI.4) và (VI.5) cũng có thể viết :

$$S = s'(T) + R\ln V \quad \text{(VI.4b)}$$

$$S = s(T) - R\ln p \quad \text{(VI.5b)}$$

ở đây $s'(T) = S'_o + \int C_v \frac{dT}{T}$ và $s(T) = S_o + \int C_p \frac{dT}{T}$ là những hàm chỉ của nhiệt độ. Chúng là những hằng số ở T = const.

5. Hàm Hemhon (năng lượng tự do hay thế đẳng tích)

Từ $(\partial F/\partial V)_T = -p$ suy ra ở T = const :

$$dF_T = -pdV = -RT\frac{dV}{V}, \text{ do đó :}$$

$$F = f(T) - RT\ln V \quad \text{(VI.6)}$$

f(T) là hằng số ở T = const.

6. Hàm Gipxơ (hay thế đẳng áp) :

Từ $(\partial G/\partial p)_T = V$ suy ra ở T = const :

$$dG_T = Vdp = RT\frac{dp}{p}, \text{ do đó :}$$

$$G = g(T) + RT\ln p \quad \text{(VI.7)}$$

g(T) là hằng số ở T = const. Khi p = 1 bar thì $\ln p = 0$ và $G_{p-1} = g(T)$, số hạng này kí hiệu là G^o. Khi đó :

$$G = G^o + RT\ln p \quad \text{(VI.8)}$$

7. Thế hóa học

Vì thế hóa học của chất nguyên chất bằng giá trị hàm Gipxơ G của nó đối với 1 mol, nên thế hóa học của khí lí tưởng nguyên chất bằng :

$$\mu = G = g(T) + RT\ln p \quad \text{(VI.9)}$$

ở đây g(T) thường kí hiệu là μ^o bằng giá trị của μ khi p = 1 bar :

$$\mu = \mu_o + RTlnp \tag{VI.10}$$

Tóm tắt : Đối với 1 mol khí lí tưởng nguyên chất :

$$\left.\begin{array}{ll} U = U_o + \int C_V dT & S = s(T) - Rlnp \\ H = U_o + \int C_p dT & F = f(T) - RTlnV \\ S = s'(T) + RlnV & G = g(T) + RTlnp = \mu \end{array}\right\} \tag{VI.11}$$

§2. KHÍ THỰC, HOẠT ÁP

1. Phương trình trạng thái của khí thực

Hiện nay có hơn 150 phương trình trạng thái, tất cả đều chỉ là gần đúng nhiều hay ít, một số có cơ sở lí thuyết (dựa vào vật lí thống kê) nhưng đa số được tìm ra bằng thực nghiệm. Có thể kể một vài dạng sau đối với 1 mol khí thực :

a) Phương trình Van de Van (1837) :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{VI.12}$$

chỉ áp dụng được khi T không thấp và p không cao quá vài atm.

b) *Dạng virien của phương trình trạng thái.* Để biểu thị với độ chính xác cao hơn, đặc biệt để tính p, V, T của khí thực trong một vùng nhiệt độ và áp suất rộng lớn cả ở gần vùng hóa lỏng, cần phải dùng những phương trình có hơn hai tham số (a và b), thí dụ những *phương trình virien*. Loại này có nhiều dạng :

$$1.\ pV = RT + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots \tag{VI.13}$$

Những tham số B, C, D, ... là những hàm của T, gọi là những hệ số virien.

2. Cũng có thể viết :

$$pV = RT + B'p + C'p^2 + D'p^3 + ... \qquad (VI.14)$$

B', C', D', ... cũng là những hệ số virien, hàm của T.

c) *Dạng có tham số tới hạn*. Có thể dùng những dữ kiện tới hạn : nhiệt độ tới hạn T_K, áp suất tới hạn P_K và thể tích tới hạn V_K.

Phương trình Van de Van thường được dùng dưới *dạng rút gọn* :

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \qquad (VI.15)$$

ở đây $p_r = p/p_K$, $V_r = V/V_k$, $T_r = T/T_K$ là áp suất, thể tích và nhiệt độ rút gọn. Đó là những đại lượng không có thứ nguyên.

2. Nguyên lí trạng thái tương ứng

Phương trình Van de Van rút gọn $f(p_r, V_r, T_r) = 0$ là một dạng phương trình trạng thái chung của khí thực. Nó không còn chứa một đại lượng nào phụ thuộc riêng rẽ vào từng khí cá biệt ở dạng rõ ràng. Theo phương trình đó, nếu 2 trong 3 tham số rút gọn đã được biết thì tham số thứ ba cũng sẽ được xác định. Từ đó suy ra *nguyên lí trạng thái tương ứng* là đối với hai chất A và B, nếu 2 trong 3 tham số rút gọn có giá trị như nhau, thí dụ nếu $p_{r,A} = p_{r,B}$ và $V_{r,A} = V_{r,B}$ thì tham số thứ ba cũng phải có giá trị như nhau đối với cả hai chất : $T_{r,A} = T_{r,B}$. Khi những chất khác nhau ở vào điều kiện p, V, T sao cho những tham số rút gọn của chúng bằng nhau thì những chất đó được bảo là ở vào trạng thái tương ứng. Ở vào trạng thái này, chúng có nhiều thuộc tính giống nhau, liên hệ với nhau bằng những hệ thức đơn giản. Nguyên lí trạng thái tương ứng là một quy tắc thuận tiện cho việc so sánh các khí. Tuy nhiên nó chỉ là gần đúng vì phương trình Van de Van cũng chỉ là gần đúng. Nó được dùng để tính hoạt áp của khí thực.

3. Hoạt áp

Có thể dùng phương trình trạng thái của khí thực để tính những hàm nhiệt động, thí dụ hàm G của khí thực. Nhưng những biểu thức thu được thường phức tạp và không thật chính xác.

Trong nhiệt động lực học, có một phương pháp khác, đơn giản hơn, để nghiên cứu những thuộc tính nhiệt động của khí thực. Đó là

phương pháp dùng một hàm mới, gọi là *hoạt áp* (fugacité) do Liuyt (G.N. Lewis) đưa ra năm 1901.

a) *Định nghĩa hoạt áp*. Đối với 1 mol khí lí tưởng nguyên chất, hàm Gipxơ G hoặc thế hóa học μ có dạng đơn giản :

$$\mu = G = g(T) + RT\ln p$$

Đối với khí thực, áp suất p không thỏa mãn phương trình này. Nhưng nếu thay p của khí thực bằng đại lượng f sao cho μ hoặc G của khí thực cũng có dạng đơn giản như đối với khí lí tưởng :

$$\mu = G = g(T) + RT\ln f \qquad \text{(VI.16)}$$

và sao cho khi $p \to 0$, $f \to p$ thì đại lượng f gọi là *hoạt áp* của khí thực. Bằng cách đó, về hình thức, dạng đơn giản của hàm G hoặc μ của khí lí tưởng được bảo toàn ở khí thực. Đối với những biểu thức khác suy ra từ G hay μ cũng vậy. Như thế, hoạt áp f là đại lượng mà sự dùng nó thay cho áp suất p trong biểu thức của hàm G hoặc μ của khí lí tưởng và trong những biểu thức khác suy ra từ những hàm đó thì làm cho những biểu thức ấy trở thành áp dụng được cả cho khí thực. Nói khác, *hoạt áp là một thứ áp suất hữu hiệu nhiệt động lực* hoặc cũng có thể nói hoạt áp là một thứ áp suất đã hiệu chính. Để đặc trưng cho mức độ sai lệch so với trạng thái lí tưởng, người ta sử dụng đại lượng :

$$\gamma = \frac{f}{p} \qquad \text{(VI.17)}$$

gọi là *hệ số hoạt áp* hoặc *hệ số hoạt độ của khí thực*.

(VI.16) là phương trình định nghĩa của hoạt áp. Để được đầy đủ, ở trên đã thêm điều kiện là khi áp suất p giảm dần (khi khí tiến dần tới trạng thái lí tưởng) thì f tiến tới bằng p (đồng thời γ tiến tới bằng 1) tức là :

$$\lim_{p \to 0}\left(\frac{f}{p}\right) = 1 \qquad \text{(VI.18)}$$

Điều kiện này có nghĩa là đối với khí lí tưởng, hoạt áp f trùng với áp suất p. Từ (VI.16) suy ra là đối với *quá trình đẳng nhiệt* của 1 mol khí thực :

$$dG_T = RTd\ln f \qquad (VI.19)$$

hoặc

$$\Delta G_T = G_2 - G_1 = RT\ln\frac{f_2}{f_1} \qquad (VI.20)$$

b) *Trạng thái chuẩn của khí*

Trạng thái chuẩn của khí nguyên chất ở mỗi nhiệt độ T là trạng thái giả định ở $p^o = 1$ bar mà ở đó khí xử sự như khí lí tưởng nghĩa là có hoạt áp $f^o = p^o = 1$.

Tỉ số giữa hoạt áp f của một chất nguyên chất ở một trạng thái nào đó và hoạt áp f^o của nó ở trạng thái chuẩn ở cùng nhiệt độ T gọi là *hoạt độ* của nó, kí hiệu là a :

$$a = \frac{f}{f^o}\ (T = const) \qquad (VI.21)$$

Khi đó, đối với 1 mol khí ở T = const :

$$G - G^o = RT\ln\frac{f}{f^o} = RT\ln a \qquad (VI.22)$$

Đối với khí, $f^o = 1$, do đó a = f. Vậy *hoạt áp f của khí bằng hoạt độ a của nó ở cùng nhiệt độ.* Do cách chọn trạng thái chuẩn như trên đối với khí cho nên ở mỗi nhiệt độ có thể tìm thấy độ lớn của f ở các áp suất khác nhau dựa vào phương trình

$$G = G^o + RT\ln f \qquad (VI.23)$$

c) *Sự phụ thuộc của hoạt áp vào áp suất ở T = const.* Đối với mọi chất bất kì luôn luôn có $(\partial G/\partial p_T)$ =V. Đối với khí thực, nếu đạo hàm biểu thức (VI.23) theo p ở T = const sẽ được :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V = RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T$$

hoặc :

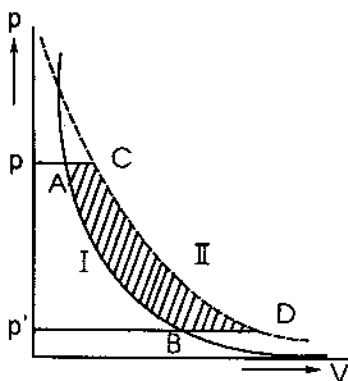
$$\left(\frac{\partial lnf}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT} \qquad \text{(VI.24)}$$

Ở T = const, nó có thể viết :

$$dlnf = \frac{V}{RT}dp \qquad (T = const) \qquad \text{(VI.25)}$$

d) *Phương pháp tính hoạt áp của khí thực*. Mọi phép tính hoạt áp đều dựa vào (VI.25).

1. *Phương pháp đồ thị*. Trên đồ thị VI-1, đường nét liền I là đường đẳng nhiệt T = const của một khí thực (thí dụ nitơ, N_2) xây dựng bằng thực nghiệm, còn đường chấm chấm II là đường đẳng nhiệt của khí lí tưởng ở cùng nhiệt độ T như khí thực.



Hình VI –1. Phương pháp đồ thị xác định hoạt áp

Ở áp suất không cao lắm thì đường II thường ở bên phải đường I, nghĩa là ở cùng nhiệt độ T và áp suất p như nhau, thể tích V của một mol khí thực thường bé hơn thể tích $V_{\text{lí tưởng}}$ = RT/p của 1 mol khí lí tưởng. Có thể đặt :

$$\alpha = V_{\text{lí tưởng}} - V_{\text{thực}} = \frac{RT}{p} - V \qquad \text{(VI.26)}$$

ở đây $V = V_{\text{thực}}$, α là sự hiệu chính về thể tích, nó thường là một đại lượng dương (nhưng ở áp suất cao, đường đẳng nhiệt của khí lí tưởng cắt đường đẳng nhiệt của khí thực và khi đó α < 0). Trong trường hợp tổng quát, giá trị của α phụ thuộc vào T và p, nghĩa là α = α(T,p). Ở T = const, α phụ thuộc vào p, nghĩa là α = α (p).

Từ (VI.26) suy ra :

$$V = \frac{RT}{p} - \alpha \qquad \text{(VI.26a)}$$

Đưa biểu thức này của V vào (VI.25) sẽ được ở T = const :

$$d\ln f = \left(\frac{1}{p} - \frac{\alpha}{RT}\right)dp$$

Lấy tích phân ở T = const giữa hai giới hạn p_1 và p_2 sẽ được :

$$\ln\frac{f_2}{f_1} = \ln\frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{RT}\int_{p_1}^{p_2}\alpha\, dp$$

Nếu làm giảm giới hạn dưới p_1 của tích phân cho tới những giá trị rất bé sao cho phù hợp với (VI.18), $f_1 = p_1$, ta sẽ được $\ln f_1 = \ln p_1$, do đó loại bỏ được số hạng này ở hai vế của phương trình trên. Ngoài ra bỏ bớt chỉ số 2 ở f_2 và p_2 cho đơn giản và chấp nhận rằng $p \to 0$, sẽ được :

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT}\int_0^{p}\alpha\, dp \qquad \text{(VI.27)}$$

từ phương trình này có thể xác định f bằng nhiều phương pháp đồ thị khác nhau. Thí dụ (VI.27) có thể viết :

$$\ln f = \ln p - \frac{A}{RT} \qquad \text{(VI.27a)}$$

ở đây $A = \int_0^{p}(V_{\text{lí tưởng}} - V_{\text{thực}})\, dp$ bằng diện tích ACDB gạch chéo trên hình VI – 1 khi $p' \to 0$ bởi vì :

$$\int_0^{p} V_{\text{lí tưởng}}\, dp = \text{diện tích } pCDp'$$

và $\int_0^{p} V_{\text{thực}}\, dp$ = diện tích pABp'

Từ (VI.27a) suy ra $f < p$ nếu $A > 0$ và $f > p$ nếu $A < 0$ (trường hợp này xảy ra khi hai đường đẳng nhiệt I và II đổi chỗ cho nhau trên hình VI – 1, bắt đầu từ giao điểm của chúng, chúng cắt nhau ở phía áp suất cao). Cuối cùng, nếu $A = 0$ thì $f = p$.

Từ (VI.27a) suy ra $f < p$ nếu $A > 0$ và $f > p$ nếu $A < 0$ (trường hợp này xảy ra khi hai đường đẳng nhiệt I và II đổi chỗ cho nhau trên hình VI – 1, bắt đầu từ giao điểm của chúng, chúng cắt nhau ở phía áp suất cao). Cuối cùng, nếu $A = 0$ thì $f = p$.

2. *Phương pháp tính gần đúng.* Nếu $p < 100$ bar, có thể không kể đến sự phụ thuộc của α theo p, tức là chấp nhận α = const (sai số chỉ vào khoảng 1%). Khi đó (VI.27) trở thành

$$\ln f = \ln p - \frac{\alpha p}{RT} \qquad \text{(VI.28)}$$

tức là :

$$\gamma = \frac{f}{p} = e^{-\alpha p/RT} \qquad \text{(VI.29)}$$

Đối với α bé và p bé thì $x = \alpha p/RT$ có giá trị bé. Khi đó $e^{-x} \approx 1-x$ và :

$$\gamma = \frac{f}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT} = \frac{p}{RT}\left(\frac{RT}{p} - \alpha\right) = \frac{pV}{RT}$$

Gọi $p_{lí\ tưởng} = RT/V$ là áp suất mà khí sẽ có nếu nó là khí lí tưởng ở T đã cho và choán thể tích V của khí thực. Khi đó :

$$\boxed{\gamma = \frac{f}{p} = \frac{p}{p_{lí\ tưởng}}} \qquad (T = \text{const}) \qquad \text{(VI.30)}$$

ở đây γ là hệ số hoạt độ, f là hoạt áp, p là áp suất của khí thực (đo bằng áp kế).

3. *Phương pháp tính dựa vào nguyên lí trạng thái tương ứng*

Như đã nói, khi các khí ở vào trạng thái tương ứng, nghĩa là có nhiệt độ rút gọn T_r (hoặc τ), áp suất rút gọn p_r (hoặc π) như nhau thì nhiều thuộc tính của chúng, trong số đó có hệ số hoạt độ γ, có những giá trị bằng nhau. Nói cách khác, hệ số hoạt độ γ của khí là một hàm chung của T_r và p_r :

$$\gamma = \frac{f}{p} = \varphi(T_r, p_r)$$

Quy luật này là gần đúng. Nó cho phép xây dựng đồ thị về sự phụ thuộc của γ theo p_r đối với các T_r khác nhau. Sự phụ thuộc này cũng có thể trình bày dưới dạng những bảng số, thí dụ bảng VI – 1.

Bảng VI – 1

Giá trị hệ số hoạt độ γ của khí đối với nhiệt độ rút gọn T_r từ 1 đến 2 và áp suất rút gọn p_r từ 0 đến 4.

p_r	T_r					
	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1	0,612	0,814	0,906	0,948	0,964	0,976
2	0,385	0,668	0,824	0,898	0,930	0,956
3	0,288	0,560	0,748	0,854	0,902	0,940
4	0,248	0,494	0,690	0,824	0,882	0,930

Giả thử ta muốn tính hệ số hoạt độ của khí NH_3 ở 450°C và 303,9 bar biết rằng khí NH_3 có nhiệt độ tới hạn T_K = 406K và có áp suất tới hạn p_K = 113,05 bar. Nhiệt độ rút gọn T_r của khí NH_3 là :

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{450 + 273}{406} = \frac{723}{406} = 1,78 \approx 1,8$$

Áp suất rút gọn p_r của khí NH_3 là :

$$p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{303,9}{113,05} = 2,69 \approx 2,7$$

Theo bảng VI – 1, đối với $T_r = 1,8$:

Khi $p_r = 2$, $\gamma = 0,930$

Khi $p_r = 3$, $\gamma = 0,902$

Như thế, khi p_r giảm từ 3 đến 2, γ tăng từ 0,902 đến 0,930, tức là tăng một lượng bằng 0,930 – 0,902 = 0,028. Do đó khi p_r giảm từ 3 đến 2,7 thì γ tăng một lượng bằng :

$$0,028 \cdot 0,3 = 0,0084$$

Từ đó có thể chấp nhận gần đúng khi NH_3 có hệ số hoạt độ ở 450° C và 303,9 bar bằng :

$$\gamma = 0,902 + 0,008 = 0,910$$

và hoạt áp của NH_3 trong những điều kiện đó bằng :

$$f = \gamma_p = 0,91 \cdot 303,9 = 276,549 \text{ bar}$$

Như vậy, nhờ những bảng tương tự như bảng VI-1, có thể tính gần đúng hệ số hoạt độ và hoạt áp của một khí bất kì khi biết các tham số tới hạn của nó. Có những bảng cho phép tính γ của khí đối với T_r từ 1 đến 35 và p_r từ 0 đến 100.

B – HỆ MỘT CẤU TỬ DỊ THỂ

§3. ĐẠI CƯƠNG VỀ CHUYỂN PHA CỦA CHẤT NGUYÊN CHẤT

Tùy theo điều kiện (T,p), một chất nguyên chất có thể ở trạng thái khí, lỏng hoặc rắn, nghĩa là *ở một trạng thái tập hợp* nào đó của chất. Nhưng có những chất không có đủ cả ba trạng thái tập hợp đó. Thí dụ $CaCO_3$ thực tế không có trạng thái lỏng và khí vì khi đun nóng thì nó phân tích thành CaO và CO_2 trước khi nóng chảy hay

hóa hơi. Mặt khác, trong những điều kiện xác định, nhiều chất có thể tồn tại đồng thời ở cả hai hay ba trạng thái tập hợp.

Mỗi dạng khí, lỏng, rắn khác nhau của một chất nguyên chất là một pha đơn giản. Về nguyên tắc, chất nguyên chất thường chỉ có một pha khí, một pha lỏng (ngoại lệ là He^4 có thể tồn tại ở nhiệt độ rất thấp ở hai dạng lỏng khác nhau là He I lỏng và He II lỏng). Còn ở trạng thái rắn thì cùng một chất có thể có nhiều pha rắn khác nhau, ứng với những dạng tinh thể khác nhau. Hiện tượng một đơn chất hoặc hợp chất có nhiều dạng tinh thể khác nhau gọi là hiện tượng *đa hình* (hoặc *thù hình* nếu là đơn chất). Mỗi dạng tồn tại bền ở một vùng nhiệt độ và áp suất nào đó.

Sự chuyển từ pha lỏng sang hơi gọi là *hóa hơi* (hoặc *bay hơi* nếu nó xảy ra chủ yếu ở bề mặt chất lỏng). Sự chuyển từ pha rắn sang hơi gọi là *thăng hoa* (thường cũng gọi là *bay hơi* của chất rắn). Sự chuyển ngược lại từ khí hoặc hơi sang lỏng gọi là *hóa lỏng* (hoặc *ngưng hơi*), từ khí hay hơi sang rắn gọi là *ngưng hoa* ; hai trường hợp đó thường gọi chung là *ngưng tụ* hay *ngưng kết*, do đó pha lỏng và rắn thường gọi chung là *pha ngưng tụ*.

Sự chuyển từ pha rắn sang lỏng gọi là *nóng chảy* (hoặc *tan*). Sự chuyển ngược lại gọi là *hóa rắn* hoặc *kết tinh* (hoặc *đông đặc* hay *đóng băng* nếu ở nhiệt độ thấp). Sự chuyển từ dạng tinh thể này sang dạng tinh thể khác của cùng một chất gọi là *chuyển hóa đa hình* (hoặc *chuyển hóa thù hình* nếu là đơn chất).

Tại mỗi áp suất, sự chuyển pha của chất nguyên chất xảy ra ở nhiệt độ xác định, không đổi trong suốt thời gian quá trình diễn ra. Nhiệt độ đó gọi là *nhiệt độ chuyển pha* hoặc *điểm chuyển* (nhiệt độ nóng chảy, hóa hơi, chuyển hóa đa hình v.v...).

Người ta phân biệt chuyển pha loại một (rất phổ biến) và loại hai (rất hiếm).

Chuyển pha loại một là những quá trình trong đó chất nguyên chất chuyển ở T, p = const từ pha này sang pha khác có thu nhiệt

hay tỏa nhiệt (nghĩa là có nhiệt chuyển pha) và có thay đổi thể tích riêng (hoặc thể tích mol) của chất. *Chuyển pha loại hai* không có nhiệt chuyển pha và không có thay đổi thể tích riêng (hoặc thể tích mol) của chất. Ta sẽ chỉ nghiên cứu chuyển pha loại một.

§4. PHƯƠNG TRÌNH CƠ BẢN CỦA CHUYỂN PHA LOẠI MỘT : PHƯƠNG TRÌNH CLAPÊRON – CLAUDIUXƠ

1. Thiết lập phương trình Clapêron – Claudiuxơ (dạng chung)

Ở T, p = const, điều kiện cân bằng giữa hai pha (') và ('') của một chất nguyên chất là G' = G''. Coi hai trạng thái cân bằng khác nhau, nhưng vô cùng gần nhau :

$$T, p \qquad G' = G''$$

$$T + dT, p + dp \qquad G' + dG' = G'' + dG''.$$

Từ đó suy ra dG' = dG''. Nhưng biến thiên của G theo T và p là

$$dG = -SdT + Vdp$$

do đó : $-S'dT + V'dp = -S''dT + V''dp$

hoặc : $(S'' - S')dT = (V'' - V')dp$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Thay ΔS bằng L/T (L là nhiệt chuyển pha = $(Q_p)_{tn}$ = ΔH) sẽ được phương trình Clapêron (1834) – Claudiuxơ (1850) :

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}} \qquad \text{(VI.31)}$$

hoặc

$$L = T\frac{dp}{dT}\Delta V \qquad \text{(VI.31a)}$$

Phương trình Clapêron - Claudiuxơ áp dụng cho mọi quá trình chuyển pha loại một của chất nguyên chất. Nhiệt chuyển pha L có thể tính đối với 1 mol hoặc 1 gam chất, khi đó $\Delta V = V'' - V'$ sẽ là biến thiên thể tích của lượng chất đó trong sự chuyển pha ở T, p đã cho.

Theo (VI.31a), L có thứ nguyên :

L = [áp suất][thể tích]

Nếu p tính ra atm, V ra lít thì L sẽ tính ra lít.atm. Nếu p tính ra atm, V ra cm^3 thì L sẽ tính ra cm^3.atm.

Cần nhớ : 1cal = 0,0413 *l*.atm = 41,3 cm^3.atm ;

1*l*.atm = 24,2 cal = 101,33 jun

2. Ý nghĩa và ứng dụng của phương trình Clapêron – Claudiuxơ

a) Phương trình Clapêron Claudiuxơ là phương trình của những đường cong p = p(T) ứng với cân bằng giữa hai pha của một chất nguyên chất. Nó mô tả sự phụ thuộc của áp suất chuyển pha vào nhiệt độ và ngược lại. Đối với mỗi đường cong, độ dốc được xác định bởi đạo hàm dp/dT trong điều kiện cân bằng giữa hai pha vẫn tồn tại.

b) Đối với những quá trình *nóng chảy* và *chuyển hóa đa hình* vì ΔV luôn luôn bé cho nên, theo (VI.31), dp/dT có giá trị rất lớn (đường biểu diễn gần như dốc thẳng đứng) khi đó độ dốc của đường biểu diễn có thể coi như không đổi.

1) *Trường hợp* $\Delta V_{nc} > 0$ (nc = nóng chảy). Đây là trường hợp của đại đa số các chất (khi nóng chảy, thể tích tăng, khi hóa rắn, thể tích co lại). Vì nhiệt nóng chảy $L_{nc} > 0$ (để nóng chảy, hệ cần hấp thụ nhiệt) cho nên trong biểu thức $dp/dT = L_{nc}/T\Delta V_{nc}$, dấu của dp/dT phụ thuộc vào dấu của ΔV_{nc} : ở đây $\Delta V_{nc} > 0$, do đó đối với sự nóng chảy của chất nguyên chất, dp/dT là dương.

Thí dụ : đối với benzen nguyên chất, $t_{nc} = 5,5^o C$ ở p = 1,013 bar, L_{nc} = 127,908 J/g, $Vl = 1,119\ cm^3/g$, $V_r = 1,106\ cm^3/g$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{nc}}{T(V_l - V_r)} = \frac{127,908.41,3}{(5,5 + 273,2)(1,119 - 1,106)} = 353,537\ bar/K$$

tức là để cho nhiệt độ nóng chảy của benzen tăng thêm 1^o thì phải tăng áp suất thêm 353,537 bar. Đường biểu diễn p = p(T) gần như dốc thẳng đứng, nó dốc sang phía phải (từ dưới lên).

2) *Trường hợp* $\Delta V_{nc} < 0$, tức là $V_l < V_r$, khi nóng chảy, thể tích của vật co lại. Trường hợp này rất hiếm, chỉ gặp ở *nước* H_2O, và một vài chất khác. Đại lượng dp/dT có *dấu âm* (khi tăng áp suất thì T_{nc} giảm) nhưng giá trị tuyệt đối vẫn lớn.

Thí dụ, đối với nước H_2O, ở p = 1,013 bar, t_{nc} = $0^o C$, L_{nc} = 334,4 J/g, $V_l = 1cm^3/g$; $V_r = 1,091\ cm^3/g$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{334,4.41,3}{273,2(1 - 1,091)} = -134,729\ bar/K$$

(điều này đúng cho tới p ≈ 2000 bar ; trên áp suất này thì xuất hiện thêm nhiều dạng nước đá mới). Như vậy phải tăng áp suất thêm 134,729 bar mới làm hạ nhiệt độ nóng chảy (và đồng thời nhiệt độ đông đặc của nước) xuống 1^o. Và để cho nước đá bắt đầu nóng chảy ở $-10^o C$ chẳng hạn thì áp suất tác dụng lên nó phải vào khoảng 1316,9 bar. Điều này giải thích là dưới áp suất rất lớn của những lớp băng dày, những phần ở sâu bên dưới vẫn ở trạng thái nước lỏng ; do đó về mùa đông, tôm, cá và các sinh vật khác dưới nước vẫn sống được, ngoài ra cũng nhờ đó các tảng băng mới di chuyển được.

Ngoài nước còn có thể kể *bitmut*. Một vài loại *gang* (tuy không phải là chất nguyên chất) cũng có tính chất tương tự : khi nóng chảy thì thể tích giảm, ngược lại khi hóa rắn thì thể tích tăng. Tính chất này rất quý cho ngành *đúc gang*. Vì khi rắn lại, thể tích của gang tăng nên nó múp chặt vào dạng bên trong của khuôn đúc.

c) *Phương trình Clapêron – Claudiuxơ là biểu thức định lượng của nguyên lí chuyển dịch cân bằng áp dụng cho những quá trình chuyển pha loại một*. Thí dụ, đối với cân bằng rắn ⇌ lỏng, nếu tăng áp suất thì cân bằng sẽ chuyển dịch sang phía làm giảm thể tích. Đối với nước H_2O, thể tích riêng của nước đá lớn hơn của nước lỏng, vì vậy sự chuyển dịch đó chỉ có thể là sự nóng chảy của nước đá, tức là T_{nc} giảm khi áp suất tăng, (dp/dT) < 0.

3. Sự hóa hơi và thăng hoa của chất nguyên chất. Sự phụ thuộc áp suất hơi bão hòa của chất lỏng vào nhiệt độ.

a) Dạng riêng của phương trình Clapêron – Claudiuxơ đối với quá trình hóa hơi hoặc thăng hoa của chất nguyên chất

Ở nhiệt độ xa nhiệt độ tới hạn của chất nguyên chất và khi áp suất hơi không lớn lắm, $V_{hơi}$ lớn hơn $V_{lỏng}$ hoặc $V_{rắn}$ hàng nghìn lần. Thí dụ đối với 1 mol H_2O ở 100^oC và 1,013 bar, $V_{hơi} = 30,2$ lít còn $V_{lỏng} = 0,0188$ lít. Do đó có thể bỏ qua thể tích mol (hoặc thể tích riêng) của chất lỏng (hoặc rắn) mà không gây ra sai số đáng kể, tức là có thể thừa nhận $\Delta V = V_{hơi} - V_{lỏng} \approx V_{hơi}$. Đối với sự thăng hoa cũng vậy, $\Delta V = V_{hơi} - V_{rắn} \approx V_{hơi}$. Khi đó (VI.31a) viết là :

$$L_h = T\frac{dp}{dT}V_h$$

Ở nhiệt độ xa nhiệt độ tới hạn và khi áp suất hơi không quá 1 atm, lại có thể chấp nhận sự đơn giản hóa thứ hai coi hơi bão hòa như khí lí tưởng. Khi đó đối với 1 mol hơi ở nhiệt độ T, có áp suất hơi (bão hòa) là p, ta có $V_h = RT/p$, do đó :

$$L_h = \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT} = RT^2\frac{d\ln p}{dT}$$

hoặc

$$\boxed{\frac{d\ln p}{dT} = \frac{L_h}{RT^2}} \qquad \text{(VI.32)}$$

Đó là dạng riêng của phương trình Clapêron – Claudiuxơ áp dụng cho những cân bằng lỏng $\rightleftharpoons$ hơi hoặc rắn $\rightleftharpoons$ hơi của chất nguyên chất. Nó hoàn toàn không còn chứa đại lượng thể tích nào của pha hơi cũng như của pha ngưng kết (lỏng, rắn). Nhưng cần nhớ nó chỉ là *gần đúng*. Chú ý trong (VI.32) L_h là nhiệt hóa hơi hoặc thăng hoa đối với *1 mol chất* chứ không phải đối với 1 gam.

Khi dùng (VI.32) dạng có chứa *ln*p thì phải chỉ rõ áp suất p biểu thị bằng đơn vị gì. Nhưng nếu dùng dạng có chứa áp suất ở cả tử số và mẫu số (dp/p) thì có thể biểu thị áp suất bằng đơn vị tùy ý, hoặc tất cả bằng mmHg, hoặc tất cả bằng atm.

Cũng chú ý khi dùng (VI.32) hoặc những phương trình khác suy ra từ (VI.32), thì phải biểu thị hằng số khí R và nhiệt L_h bằng cùng đơn vị, thí dụ nếu L_h tính ra *l*.atm thì phải lấy R = 0,082 *l*.atm/K.mol hoặc nếu L_h tính ra cm^3.atm thì R = 82,06 cm^3/K.mol.

Áp suất hơi của chất lỏng nguyên chất thường có thể đo tương đối dễ dàng và chính xác bằng thực nghiệm trong một khoảng nhiệt độ khá rộng. Từ đó có thể xây dựng đường cong thực nghiệm p = p(T) và xác định độ dốc dp/dT của đường cong ở mỗi nhiệt độ T. Khi đó, dựa vào (VI.32) có thể tính được ở mỗi nhiệt độ T *nhiệt hóa hơi* L_h của chất lỏng là đại lượng thường khó đo trực tiếp bằng thực nghiệm. Trong sự tính này, có thể thay dp/dT ≈ Δp/ΔT nhưng ΔT phải không lớn.

b) *Sự tích phân gần đúng phương trình Clapêron – Claudiuxơ*

Nếu chấp nhận L_h = const (coi như không đổi theo nhiệt độ) thì sự tích phân phương trình (VI.32) sẽ cho :

1) *Tích phân không xác định :*

$$lnp = -\frac{L_h}{R}.\frac{1}{T} + const \qquad (VI.33)$$

hoặc, nếu biểu thị L_h ra cal và chuyển sang *log* thập phân :

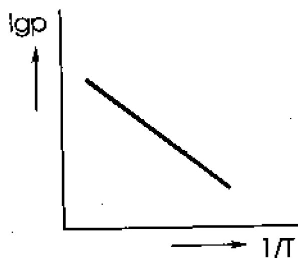
$$lgp = -\frac{L_h}{4,575}.\frac{1}{T} + const = -\frac{A}{T} + B \qquad (VI.34)$$

ở đây $A = (L_h/4,575) > 0$

2) *Tích phân xác định :*

$$lg\frac{p_2}{p_1} = -\frac{L_h}{4,575}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{L_h(T_2 - T_1)}{4,575\,T_1T_2} \qquad (VI.35)$$

Chú ý rằng, theo (VI.34) lg p là hàm bậc nhất của 1/T. Nếu ghi lg p trên trục tung và 1/T trên trục hoành thì đường biểu diễn là một đường thẳng (hình VI.2). Thực nghiệm đã xác nhận điều này đối với đa số chất lỏng không những trong một khoảng nhiệt độ nhỏ (giả thiết L_h = const chỉ đúng trong một khoảng nhiệt độ nhỏ) mà cả trong một khoảng nhiệt độ lớn hơn nhiều (khi đó có thể coi L_h trong p.tr (VI.35) là giá trị trung bình của nhiệt hóa hơi trong khoảng nhiệt độ đó).



Hình VI–2. Sự phụ thuộc lg áp suất hơi của chất lỏng vào 1/T.

c) *Sự tích phân chính xác hơn phương trình Clapêron – Claudiuxơ*

1) *Dạng chung* : Trong trường hợp chung, sự tích phân chính xác p.tr (VI.32) $d\ln p/dT = L_h/RT^2$ sẽ cho :

$$\ln p = \frac{1}{R}\int\frac{L_h}{T^2}dT + j' \qquad \text{(VI.36)}$$

hoặc

$$\lg p = \frac{1}{4{,}575}\int\frac{L_h}{T^2}dT + j \qquad \text{(VI.37)}$$

ở đây j = j'/2,303. Điều đặc biệt quan trọng đáng lưu ý là khi giải chính xác thì hằng số tích phân j (hoặc j') tỏ ra là một hằng số đặc trưng cho mỗi chất hóa học xác định, không phụ thuộc vào trạng thái của chất này, không phụ thuộc vào việc chất ở trạng thái lỏng hay rắn (dù có nhiều pha rắn khác nhau). Thí dụ, phương trình p = p(T) đối với hơi của tinh thể lưu huỳnh rombic hay đơn tà, hoặc của lưu huỳnh lỏng đều chứa cùng một hằng số j như nhau. Do đó hằng số j được gọi là *hằng số hóa học* của chất.

2) Để sự tích phân được chính xác, cần phải kể tới sự phụ thuộc của L_h vào T, thí dụ có thể sử dụng hệ thức Kiêchôp dạng :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dL_h}{dT} \approx \Delta C_p = C_{p,\text{ hơi bão hòa}} - C_{p,\text{ lỏng}} \qquad (VI.38)$$

Từ đó :

$$L_h = L_o + \int_0^T \Delta C_p dT \qquad (VI.39)$$

L_o là hằng số thu được bằng cách ngoại suy đường cong $L_h = f(T)$ cho tới T = 0K. Đưa biểu thức (VI.39) của L_h vào (VI.37) sẽ được :

$$lgp = -\frac{L_o}{4,575T} + \frac{1}{4,575}\int \frac{\int_0^T C_p dT}{T^2} dT + j \qquad (VI.40)$$

Tùy theo độ chính xác của những dữ kiện về nhiệt dung những hằng số L_o và j có thể nhận những giá trị khác nhau. Người ta chọn những giá trị này sao cho (VI.40) phù hợp tốt với thực nghiệm. Nếu ΔC_p được biết chính xác trong một khoảng nhiệt độ lớn (điều này ít khi được thực hiện) thì giá trị thu được cho j sẽ có thể phản ánh khá đúng hằng số hóa học thực của chất khảo sát.

Phương trình (VI.40) thường được thay bằng những phương trình kinh nghiệm kém chính xác hơn, thí dụ *phương trình* (Nernst) :

$$lgp = -\frac{L_o}{4,575T} + 1,75\, lgT + i \qquad (VI.41)$$

L_o và i là những hằng số kinh nghiệm ;

i gọi là *hằng số hóa học quy ước*. Đối với nhiều chất hóa học, nó xấp xỉ bằng 3 (nếu áp suất tính ra atm).

MỤC LỤC

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI

Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập lần đầu :

NGÔ THỊ SONG HẢO

Biên tập tái bản :

NGUYỄN THANH GIANG

Trình bày bìa, vẽ hình :

ĐOÀN HỒNG

Sửa bản in :

NGUYỄN THANH GIANG

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

GIÁO TRÌNH HÓA LÍ TẬP 1: CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Mã số : 7K492T4

In 1.500 bản, khổ 14,5 x 20,5 cm, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội.

Số xuất bản: 1750/145 - 04 CXB

In xong và nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2004.



GIỚI THIỆU TÓM TẮT TIỂU SỬ
CỐ GIÁO SƯ NGUYỄN ĐÌNH HUỀ

Giáo sư Nguyễn Đình Huề sinh ngày 27 tháng 12 năm 1920 tại Hà Nội.

Năm 1944 ông đậu cử nhân tại trường Đại học Khoa học thuộc Đại học Đông Dương (U.I). Ông giảng dạy trong lĩnh vực Hóa- Vạn (Hóa -Sinh); về sau ông chuyên tâm vào lĩnh vực Hóa lí của Hóa học. Ông làm Hiệu trưởng trường Cao đẳng Sư phạm Đông Dương cho tới năm 1954. Hòa bình lập lại, ông tình nguyện ở lại miền Bắc góp phần xây dựng chế độ mới do cụ Hồ Chí Minh lãnh đạo. Thời gian đầu ông giảng dạy Hóa lí cho Trường Đại học Sư phạm - Khoa học. Sau khi Trường Đại học Sư phạm và Đại học Tổng hợp được tách ra, ông về làm Trưởng bộ môn Hóa lí khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm từ năm 1958 tới lúc về hưu, 1981. Cùng với những bài giảng súc tích thể hiện một trình độ rất cao về khoa học và phương pháp sư phạm, ông trực tiếp biên soạn các bộ giáo trình có giá trị cho tới ngày nay :

- Bộ Giáo trình CẤU TẠO VẬT CHẤT gồm 4 cuốn.
- Bộ Giáo trình NHIỆT ĐỘNG LỰC HÓA HỌC gồm 4 cuốn.

Ông cũng quan tâm nhiều tới các lĩnh vực Hóa lí khác như Động hóa học, Điện hóa học,...

Có sự cộng tác của các nhà Hóa học khác, ông chủ trì dịch giáo trình Hóa lí của Keriev từ tiếng Nga sang tiếng Việt. Ông tham gia biên soạn Từ điển Hóa học Nga-Anh-Việt đầu tiên.

Trong nhiều năm, ông là Trưởng tiểu ban Hóa lí trực thuộc Ủy ban Khoa học và Kĩ thuật Nhà nước, Ông cũng là ủy viên của Ủy ban này.

Về cuối đời, mặc dù bị bệnh hiểm nghèo kéo dài, ông vẫn say sưa biên soạn giáo trình, hướng dẫn nghiên cứu sinh, hoạt động khoa học.

Ngoài công tác chuyên môn, khoa học, ông còn là Chủ tịch Mặt trận Tổ quốc quận Ba Đình, Hà Nội nhiều năm.

Giáo sư Nguyễn Đình Huề là một tấm gương sáng về lòng nồng nàn yêu nước, say mê hoạt động khoa học và có nhiều đóng góp lớn cho nền giáo dục nước nhà.





Giá : 10.600đ